И. В. САВЕЛЬЕВ

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

ТОМ 3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание пятое, исправленное



· САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ·
· МОСКВА ·
· КРАСНОДАР ·
2021

ББК 22.3я73
С 12

Савельев И. В.

С 12 Курс общей физики. В 5 тт. Т. 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие. 5-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 224 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1206-8 (общий)
ISBN 978-5-8114-1209-9 (том 3)

Пятитомный курс общей физики, созданный И. В. Савельевым на базе лекций, которые он читал в Московском инженерно-физическом институте, знакомит студентов с основными идеями и методами физики.

Третий том включает материал, посвященный молекулярной физике и термодинамике.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по техническим направлениям и специальностям.

ББК 22.3я73

Координатор проекта
профессор *Н. М. КОЖЕВНИКОВ* (СПбГПУ)

Обложка
Л. А. АРНДТ

Оглавление

Предисловие

Содержание данной книги «Курса общей физики» составляет изложение основ молекулярной физики и термодинамики. В отличие от предыдущих изданий курса раздел «Молекулярная физика и термодинамика» в настоящем издании следует за разделом «Электричество и магнетизм».

При подготовке книги к четвертому изданию добавлен § 2.10 «Флуктуации». Существенные изменения и добавления внесены в § 2.11 «Энтропия» и § 3.2 «Цикл Карно». Усовершенствована методика изложения ряда вопросов в других параграфах.

Следует отметить, что физика требует от учащегося обдумывания, размышлений. В усвоении материала основную роль должна играть память логическая, а не формальная. Запоминание должно достигаться через глубокое понимание. Над учебником нужно работать, обязательно проделывая все выкладки, не ограничиваясь только чтением книги.

Настоящий курс предназначен в первую очередь для втузов с расширенной программой по физике. Однако изложение построено так, что, опустив отдельные места, этот курс можно использовать в качестве учебного пособия для втузов с обычной программой.

В «Методических рекомендациях», помещенных перед основным текстом, приведен ориентировочный перечень сокращений в тексте, которые можно сделать в случае недостатка времени для изучения курса в полном объеме.

Методические рекомендации

В настоящих рекомендациях приводится ориентировочный перечень параграфов либо их частей, рассмотрение которых не обязательно в случае нехватки времени на изучение курса в полном объеме. Этот перечень отражает личную точку зрения автора и носит лишь рекомендательный характер.

1. В § 2.3 «Число ударов молекул о стенку» можно ограничиться упрощенным выводом формулы (2.24), отметив, что более строгий вывод приводит лишь к более точному значению числового коэффициента: 1/4 вместо 1/6. Текст же, содержащий формулы (2.18)–(2.23), можно исключить.

2. В § 2.4 «Давление газа на стенку» также можно ограничиться выводом формулы (2.29), опустив выкладки, приводящие к формулам (2.26) и (2.27). Следует подчеркнуть, что, несмотря на упрощенный вывод, результат для давления получается точным вплоть до значения числового коэффициента.

3. В § 2.6 «Распределение Максвелла» можно не рассматривать вывод функций (2.52) и (2.53), а также вычисление значения нормировочного множителя A и нахождение выражения (2.65) для средней скорости молекул.

4. В § 2.11 «Энтропия» можно опустить текст, начинающийся с абзаца, следующего за формулой (2.94), и заканчивающийся перед формулой (2.110), ограничившись утверждением «Можно показать, что в ходе обратимого процесса, сопровождающегося сообщением системе извне количества тепла $d'Q$, энтропия системы получит приращение, определяемое формулой (2.110) (получающая извне тепло система является неизолированной, поэтому ее энтропия не обязана сохраняться в ходе процесса)».

5. Параграфы 3.3 и 3.5 можно опустить.

6. В § 3.9 «Термодинамические потенциалы» можно ограничиться рассмотрением лишь текста, относящегося к свободной энергии, до формулы (3.54) включительно.

7. В § 4.2 «Классификация кристаллов» не следует стараться запомнить названия и определения кристаллографических систем.

8. Параграф 4.4 «Дефекты в кристаллах» можно исключить.

Подчеркнем еще раз, что приведенный перечень сокращений является сугубо ориентировочным. В зависимости от обстоятельств он может быть сокращен или расширен по усмотрению преподавателя.

Глава 1

Предварительные сведения

1.1. Статистическая физика и термодинамика

Молекулярная физика представляет собой раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из так называемых молекулярно-кинетических представлений. Согласно этим представлениям любое тело — твердое, жидкое или газообразное — состоит из большого числа весьма малых обособленных частиц — молекул. Молекулы всякого вещества находятся в беспорядочном, хаотическом, не имеющем какого-либо преимущественного направления движении. Его интенсивность зависит от температуры вещества.

Непосредственным доказательством существования хаотического движения молекул служит броуновское движение[1]. Оно заключается в том, что весьма малые (видимые только в микроскоп) взвешенные в жидкости частицы всегда находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, которое не зависит от внешних причин и оказывается проявлением внутреннего движения вещества. Броуновские частицы совершают движение под влиянием беспорядочных ударов молекул.

Существует два способа описания процессов, происходящих в макроскопических телах (т. е. телах, состоящих из очень большого числа частиц — атомов или молекул), — *статистический* и *термодинамический*.

Статистической физикой называется раздел физики, посвященный изучению свойств макроскопических тел исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между ними.

Возьмем в качестве примера 1 см^3 газа при комнатной температуре (т. е. температуре порядка 20 °C) и атмосферном давлении. В этом количестве газа содержится

---

[1]) Это явление было открыто в 1827 г. английским ботаником Робертом Броуном (1773–1858).

приблизительно $3 \cdot 10^{19}$ молекул. Казалось бы, что, зная положение и скорость всех молекул в некоторый начальный момент времени, можно с помощью законов механики определить положение и скорость каждой молекулы, а следовательно, и состояние газа в последующие моменты времени. Однако для столь детального описания совокупности молекул, образующих газ, потребовалось бы написать, а затем решить около 10^{20} уравнений движения (по три уравнения на каждую молекулу). Если даже затрачивать на написание каждого уравнения только одну секунду, то лишь на написание уравнений (без их решения!) потребовалось бы время, в 300 раз превышающее возраст Вселенной (который оценивается в 10^{10} лет).

Кроме непреодолимых технических трудностей (которые сами по себе приобретают принципиальный характер), существуют физические причины, по которым рассмотренное выше описание движения всех молекул оказывается неосуществимым.

В кн. 1, § 6.10 мы познакомились с соотношением неопределенностей Гейзенберга, согласно которому «абсолютно» точное одновременное определение координат и скоростей молекул невозможно. Поэтому начальные значения координат и скоростей могут быть определены лишь с неизбежной погрешностью. С течением времени эти погрешности будут накапливаться, так что очень скоро и координаты, и скорости молекул будут сильно отличаться от расчетных.

Допустим, что мы даже решим задачу и получим для каждого момента времени 10^{20} точных значений координат и 10^{20} точных значений компонент скоростей молекул. Вся эта необозримая громада чисел не даст нам никакого представления о состоянии и свойствах газа как целого.

Вместе с тем состояние газа определяется заданием всего лишь трех макроскопических параметров: температуры, давления и объема. Суть дела в том, что в огромной совокупности молекул возникают качественно новые закономерности, называемые *статистическими*. Эти закономерности утрачивают смысл при переходе к системам с малым числом частиц.

Статистическая физика изучает статистические закономерности. При этом она пользуется вероятностными методами и истолковывает свойства тел, непосредственно наблюдаемые на опыте (такие, как давление и темпера-

тура), как суммарный, усредненный результат действия отдельных молекул. В отличие от статистической физики, термодинамика изучает свойства макроскопических тел и протекающие в них процессы, не вдаваясь в микроскопическую природу тел. Не вводя в рассмотрение атомы и молекулы, не входя в микроскопическое рассмотрение процессов, термодинамика позволяет делать ряд выводов относительно их протекания.

В основе термодинамики лежат фундаментальные законы (называемые *началами* термодинамики), установленные путем обобщения очень большого числа опытных фактов. По этой причине результаты, получаемые термодинамикой, имеют весьма общий характер.

У статистической физики и термодинамики общий предмет изучения — свойства веществ и происходящие в них процессы. Подходя к изучению этих свойств и процессов с различных точек зрения, статистическая физика и термодинамика взаимно дополняют друг друга, образуя, по существу, единое целое.

Обращаясь к истории развития молекулярно-кинетических представлений, следует прежде всего отметить, что представления об атомистическом строении вещества были высказаны еще древними греками. Однако у древних греков эти идеи были не более чем гениальной догадкой. В XVII в. атомистика возрождается вновь, но уже не как догадка, а как научная гипотеза.

Особенное развитие эта гипотеза получила в трудах Ломоносова[2]), который предпринял попытку дать единую картину всех известных в его время физических и химических явлений. При этом он исходил из корпускулярного (по современной терминологии — молекулярного) представления о строении материи. Восставая против господствовавшей в его время теории теплорода (гипотетической тепловой жидкости, содержание которой в теле определяет степень его нагретости), Ломоносов «причину тепла» видит во вращательном движении частиц тела. Таким образом, Ломоносовым были по существу сформулированы молекулярно-кинетические представления.

Во второй половине XIX в. и в начале XX в. благодаря трудам ряда ученых атомистика превратилась в научную теорию.

---

[2]) Михаил Васильевич Ломоносов (1711–1765) — первый русский ученый-естествоиспытатель мирового значения.

1.2. Масса и размеры молекул

Для характеристики масс атомов и молекул применяются величины, получившие название относительной атомной массы элемента (сокращенно — атомной массы) и относительной молекулярной массы вещества (сокращенно — молекулярной массы)[3].

Относительной атомной массой (A_r) химического элемента называется отношение массы атома этого элемента к 1/12 массы атома ^{12}C (так обозначается изотоп углерода с массовым числом 12). Относительной молекулярной массой (M_r) вещества называется отношение массы молекулы этого вещества к 1/12 массы атома ^{12}C. Из их определения следует, что атомная и молекулярная массы являются безразмерными величинами.

Масса, равная 1/12 массы атома ^{12}C, называется атомной единицей массы (а.е.м.). Обозначим ее через $m_{ед}$. Тогда масса атома будет равна $A_r m_{ед}$, а масса молекулы — $M_r m_{ед}$.

Одной из основных единиц СИ является единица количества вещества, называемая молем. Моль представляет собой количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул, ионов, электронов или других структурных единиц), равное числу атомов в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C.

Число частиц, содержащихся в моле вещества, называется постоянной Авогадро[4]. Опытным путем найдено, что эта постоянная равна

$$N_A = 6,02213 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \qquad (1.1)$$

Следовательно, в моле железа содержится N_A атомов железа, в моле воды содержится N_A молекул воды, в моле электронов содержится N_A электронов и т. д.

Массу моля обозначают буквой M и называют молярной массой. Она равна произведению постоянной Авогадро на массу молекулы:

$$M = N_A M_r m_{ед}. \qquad (1.2)$$

---

[3]) Ранее эти величины назывались атомным и молекулярным весом.

[4]) Амадео Авогадро (1776–1856) — итальянский физик и химик.

В случае углерода ^{12}C молярная масса равна 0,012 кг/моль, а масса атома $12m_{ед}$. Подставив эти значения в (1.2), получим, что

$$0,012\,\text{кг/моль} = N_A\,(\text{моль}^{-1})\cdot 12m_{ед}\,(\text{кг}),$$

откуда

$$m_{ед}\,(\text{кг}) = \frac{0,001\,\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}}{N_A\,\text{моль}^{-1}} = \frac{0,001\,\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}}{6,022\cdot 10^{23}\,\text{моль}^{-1}} = 1,66\cdot 10^{-27}\,\text{кг}. \quad (1.3)$$

Таким образом, масса атома равна $1,66\cdot 10^{-27}A_r$ (кг), а масса молекулы равна $1,66\cdot 10^{-27}M_r$ (кг).

Перемножив равенства (1.2) и (1.3) и произведя сокращения, найдем, что

$$M = 0,001M_r\,(\text{кг/моль}), \quad \text{или} \quad M = M_r\,(\text{г/моль}). \quad (1.4)$$

Это означает, что молярная масса, выраженная в граммах на моль, численно равна относительной молекулярной массе. Однако надо помнить, что, в то время как M_r — величина безразмерная, M измеряется в кг/моль (или г/моль).

Получив представление о массе молекул, произведем оценку их размеров. Естественно предположить, что в жидкостях и твердых телах молекулы располагаются «вплотную» друг к другу. Поэтому приближенную оценку объема молекулы можно получить, разделив объем моля жидкости на число молекул в моле, т. е. на постоянную Авогадро N_A. Проще всего это сделать для воды. Известно, что 1 моль воды (т. е. 18 г) занимает объем 18 см^3/моль $= 18\cdot 10^{-6}$ м^3/моль. Следовательно, на долю одной молекулы приходится объем, равный

$$\frac{18\cdot 10^{-6}\,\text{м}^3\cdot\text{моль}^{-1}}{6,022\cdot 10^{23}\,\text{моль}^{-1}} = 30\cdot 10^{-30}\,\text{м}^3.$$

Отсюда вытекает, что линейные размеры молекулы воды примерно равны

$$\sqrt[3]{30\cdot 10^{-30}\,\text{м}^3} = 3\cdot 10^{-10}\,\text{м} = 0,3\,\text{нм}.$$

Молекулы других веществ имеют размеры того же порядка.

1.3. Состояние термодинамической системы. Процесс

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой (т. е. с другими телами). Примером может служить жидкость и находящийся в соприкосновении с ней пар или газ. В частности, система может состоять из одного твердого, жидкого или газообразного тела.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, различающихся температурой, давлением, объемом, плотностью и т. д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния.

Параметры состояния не всегда имеют определенные значения. Например, у тела, подогреваемого с одной стороны и охлаждаемого с другой, температура в разных точках будет различной и телу как целому нельзя приписать определенного значения температуры. То же самое может иметь место и для других параметров, например для давления p. Если взять газ, заключенный в цилиндрическом сосуде, закрытом плотно пригнанным поршнем, и начать быстро вдвигать поршень, то под ним образуется газовая подушка, давление в которой будет больше, чем в остальном объеме газа. Следовательно, газ в этом случае не может быть охарактеризован определенным значением давления p, и состояние его будет неравновесным.

Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется неравновесным.

Состояние термодинамической системы будет равновесным, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются изолированными (или замкнутыми).

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, изолировать (в указанном выше смысле) от внешней среды, т. е. предоставить самой себе, то она перейдет в равновесное состояние. Такой переход называется процессом релаксации или просто релаксацией (латинское слово «relaxatio» означает уменьшение напряжения, ослабление). Время, за которое первона-

чальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в e раз, называется временем релаксации. Для каждого параметра состояния имеется свое время релаксации. Наибольшее из этих времен представляет собой время релаксации системы.

Поясним сказанное примером. Пусть в теплоизолированном цилиндрическом сосуде, закрытом плотно пригнанным поршнем, находится в равновесном состоянии газ. Давление газа равно p, температура равна T. Вдвинем резко на небольшое расстояние поршень и сразу вернем его в первоначальное положение. Равновесие газа будет нарушено. Давление в непосредственной близости к поршню возрастает и станет, предположим, равным $(p+272)$ Па, температура газа вблизи поршня также возрастет и примет значение $(T+0,272)$ К. После возвращения поршня в первоначальное положение начнется процесс релаксации. Допустим, что за время t_1 отклонение давления от равновесного значения p станет равным 100 Па (напомним, что $e = 2,72$), а за время t_2, большее, чем t_1, отклонение температуры от значения T становится равным 0,100 К. Тогда время релаксации газа будет равно t_2.

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с нарушением равновесия системы. Например, чтобы уменьшить объем газа, заключенного в описанный выше сосуд, нужно вдвинуть поршень. При этом газ будет сжиматься и в первую очередь повысится давление газа вблизи поршня — равновесие будет нарушено. Нарушение равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещается поршень. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от равновесного значения, отвечающего данному объему газа. В пределе при бесконечно медленном сжатии давление газа будет иметь в каждый момент времени определенное значение.

Следовательно, состояние газа все время будет равновесным, так что бесконечно медленный процесс окажется состоящим из последовательности равновесных состояний. Такой процесс называется равновесным или квазистатическим.

Бесконечно медленный процесс является абстракцией. Практически можно считать квазистатическим процесс, протекающий настолько медленно, что отклонения значений параметров от равновесных пренебрежимо малы.

При изменении направления равновесного процесса (например, замене сжатия газа расширением) система будет проходить через те же равновесные состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности. Поэтому равновесные процессы называют также **обратимыми**.

Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров (например, p и V или p и T и т. д.), то равновесное состояние системы можно изобразить точкой на координатной плоскости (см., например, точку *1* на рис. 1.1). Неравновесное состояние не может быть изображено таким способом, потому что хотя бы один из параметров не будет иметь в неравновесном состоянии определенного значения.

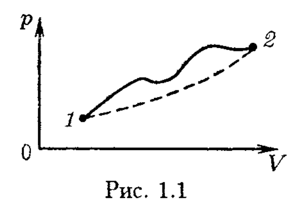


Рис. 1.1

Обратимый (т. е. равновесный) процесс может быть изображен на координатной плоскости соответствующей кривой (см. рис. 1.1). Необратимые (т. е. неравновесные) процессы, протекающие между двумя равновесными состояниями, мы будем условно изображать штриховыми линиями.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется **круговым процессом** или **циклом**. Графически цикл изображается замкнутой кривой.

Понятия равновесного состояния и обратимого процесса играют большую роль в термодинамике. Все количественные выводы термодинамики применимы только к равновесным состояниям и обратимым процессам[5]).

1.4. Внутренняя энергия термодинамической системы

Внутренняя энергия какого-либо тела слагается из кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул, кинетической и потенциальной энергии колебательного движения атомов в молекулах, потенциальной энергии взаимодействия между молекулами и внутримолекулярной энергии (т. е. энергии электронных

[5]) Существует также термодинамика неравновесных процессов. Однако мы ее касаться не будем.

оболочек атомов и внутриядерной энергии). Кинетическая энергия тела как целого и его потенциальная энергия во внешнем силовом поле во внутреннюю энергию тела не входят.

В термодинамические формулы входит не сама энергия, а ее изменение либо производная по какому-либо параметру. Поэтому внутреннюю энергию можно определять с точностью до произвольной аддитивной постоянной, выбирая ее так, чтобы выражение для энергии было предельно простым. В частности, обычно изучаются процессы, при которых внутримолекулярная энергия остается постоянной, в связи с чем эту энергию можно просто отбрасывать.

Внутренняя энергия системы тел слагается из внутренней энергии каждого из тел в отдельности и энергии взаимодействия между телами. Последняя представляет собой энергию взаимодействия в тонком слое на границе между телами, которая столь мала по сравнению с энергией макроскопических тел, что ею можно пренебречь и считать, что внутренняя энергия системы макроскопических тел равна сумме внутренних энергий этих тел. Следовательно, внутренняя энергия есть величина аддитивная.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что независимо от предыстории системы ее энергия в данном состоянии имеет присущее этому состоянию значение. Поэтому приращение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое всегда равно разности значений внутренней энергии в конечном и начальном состояниях независимо от пути, по которому совершался переход, т. е. независимо от характера процесса, приведшего к переходу системы из одного состояния в другое.

1.5. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия может изменяться в основном за счет двух различных процессов: совершения над телом работы A' и сообщения ему количества теплоты Q, Совершение работы сопровождается перемещением внешних сил, воздействующих на систему. Так, например, при вдвигании поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень, перемещаясь, совершает над газом работу A'. Газ при этом совершает над поршнем работу $A = -A'$.

Сообщение газу теплоты не связано с перемещением внешних тел и, следовательно, не связано с совершением над газом макроскопической (т. е. относящейся ко всей совокупности молекул, из которых состоит тело) работы. В этом случае изменение внутренней энергии обусловлено тем, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают работу над отдельными молекулами тела, нагретого меньше. Передача энергии происходит при этом также через излучение. Совокупность микроскопических (т. е. захватывающих не все тело, а отдельные его молекулы) процессов, приводящих к передаче энергии от тела к телу, носит название **теплопередачи**.

Количество энергии, переданное от одного тела другому посредством теплопередачи, характеризуется **количеством теплоты** Q. Отсюда следует, что количество теплоты должно измеряться в тех же единицах (джоулях), что и энергия или работа[6]).

Мы станем придерживаться следующих обозначений. Работу, совершаемую данным телом над внешними телами, будем обозначать буквой A, а работу, совершаемую внешними телами над данным телом, — буквой A со штрихом (A'). Очевидно, что для одного и того же процесса $A = -A'$ (это вытекает из третьего закона Ньютона). Количество теплоты, переданное данному телу внешней средой, будем обозначать буквой Q, а количество теплоты, переданное данным телом внешней среде, — буквой Q со штрихом (Q'). Для одного и того же процесса $Q = -Q'$.

Следует помнить, что A, A', Q и Q' — алгебраические величины: они могут быть как положительными, так и отрицательными. Если, например, теплота передается данным телом внешней среде, то количество теплоты, полученное телом, будет отрицательным ($Q < 0$).

При совершении одним телом работы A над другим, равно как и при сообщении одним телом другому теплоты Q, эти тела обмениваются внутренней энергией — энергия одного из тел увеличивается, а энергия другого на столько же уменьшается. Это следует из закона сохранения энергии. В термодинамике этот закон принято называть пер-

---

[6]) Раньше применялась единица количества теплоты, называемая калорией. Между калорией и джоулем имеются следующие соотношения: 1 кал = 4,18 Дж, 1 Дж = 0,24 кал.

вым началом и записывать следующим образом:

$$Q = U_2 - U_1 + A. \tag{1.5}$$

Здесь U_1 и U_2 — начальное и конечное значения внутренней энергии тела (или системы тел), A — работа, совершенная телом (или системой), и Q — количество сообщенной телу (системе) теплоты

Словами первое начало термодинамики формулируется следующим образом: *количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.*

Подчеркнем, что речь идет не о «безликом» изменении внутренней энергии (под которым можно подразумевать как $U_2 - U_1$, так и $U_1 - U_2$), а именно о приращении, т. е. о разности конечного и начального значений внутренней энергии.

Не следует думать, что при сообщении системе теплоты ее внутренняя энергия обязательно возрастает. Если, например, совершенная системой работа больше, чем полученное количество теплоты ($A > Q$), то приращение внутренней энергии отрицательно и, следовательно, конечное значение внутренней энергии будет меньше начального ($U_2 < U_1$). Может также случиться, что система не получает теплоты, но отдает ее ($Q < 0$), а внутренняя энергия увеличивается. Это будет в том случае, когда совершаемая над системой работа больше, чем количество отдаваемой системой теплоты (A' и Q' положительны, причем $A' > Q'$; соответственно A и Q отрицательны, причем $|A| > |Q|$).

При вычислении совершенной системой работы или полученной системой теплоты обычно приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, каждый из которых соответствует весьма малому (в пределе — бесконечно малому) изменению параметров системы. Уравнение (1.5) для элементарного процесса имеет вид

$$\Delta' Q = \Delta U + \Delta' A, \tag{1.6}$$

где $\Delta' Q$ — элементарное количество теплоты, $\Delta' A$ — элементарная работа и ΔU — приращение внутренней энергии системы в ходе данного элементарного процесса.

Весьма важно иметь в виду, что $\Delta' Q$ и $\Delta' A$ нельзя рассматривать как приращения величин Q и A. Соот-

ветствующее элементарному процессу Δ какой-либо величины f можно рассматривать как приращение этой величины только в том случае, если $\sum \Delta f$, соответствующая переходу из одного состояния в другое, не зависит от пути, по которому совершается переход, т. е. если величина f является функцией состояния. В отношении функции состояния можно говорить о ее «запасе» в каждом из состояний. Например, можно говорить о запасе внутренней энергии, которым обладает система в различных состояниях.

Как мы увидим в дальнейшем, совершенная системой работа и количество излученной системой теплоты зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое. Следовательно, ни Q, ни A не являются функциями состояния, в силу чего нельзя говорить о запасе теплоты или работы, которым обладает система в различных состояниях.

Таким образом, в символ Δ, стоящий при A и Q, вкладывается иной смысл, чем в символ Δ, стоящий при U. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, в первом случае Δ снабжено штрихом. Символ ΔU означает приращение внутренней энергии, символы $\Delta' Q$ и $\Delta' A$ означают не приращение, а элементарное количество теплоты и работы [7].

Чтобы произвести вычисления, в (1.6) переходят к дифференциалам. Тогда уравнение первого начала принимает следующий вид [8]:

$$d'Q = dU + d'A. \qquad (1.7)$$

Интегрирование (1.7) по всему процессу приводит к выражению

$$Q = (U_2 - U_1) + A,$$

тождественному с уравнением (1.5).

Еще раз подчеркнем, что, например, результат интегрирования $d'A$ нельзя записать в виде

$$\int_1^2 d'A = A_2 - A_1.$$

[7]) В некоторых книгах для элементарной работы и элементарного количества теплоты применяются обозначения соответственно δA и δQ. Однако нам такие обозначения представляются неудачными.

[8]) В уравнении (1.7) dU представляет собой полный дифференциал, $d'Q$ и $d'A$ не являются полными дифференциалами (см. кн. 1, § 3.5).

Такая запись означала бы, что совершенная системой работа равна разности значений (т. е. запасов) работы во втором и первом состояниях.

1.6. Работа, совершаемая телом при изменениях объема

Взаимодействие данного тела с соприкасающимися с ним телами можно охарактеризовать давлением, которое оно на них оказывает. С помощью давления можно описать взаимодействие газа со стенками сосуда, а также твердого или жидкого тела с окружающей его средой (например, газом). Перемещение точек приложения сил взаимодействия сопровождается изменением объема тела. Следовательно, работа, совершаемая данным телом над внешними телами, может быть выражена через давление и изменения объема тела. Чтобы найти это выражение, рассмотрим следующий пример.

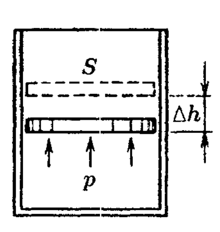


Рис. 1.2

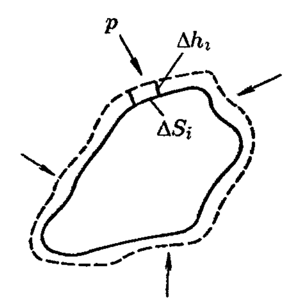


Рис. 1.3

Пусть газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным, легко скользящим поршнем (рис. 1.2). Если по каким-либо причинам газ станет расширяться, он будет перемещать поршень и совершать над ним работу. Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок Δh, равна

$$\Delta' A = F\,\Delta h,$$

где F — сила, с которой газ действует на поршень. Заменив эту силу произведением давления газа p на площадь поршня S, получим

$$\Delta' A = pS\,\Delta h.$$

Но $S\,\Delta h$ представляет собой приращение объема газа ΔV. Поэтому выражение для элементарной работы можно записать следующим образом:

$$\Delta' A = p\,\Delta V. \tag{1.8}$$

Величина $\Delta' A$ в (1.8), очевидно, является алгебраической. Действительно, при сжатии газа направления перемещения Δh и силы F, с которой газ действует на поршень, противоположны, вследствие чего элементарная работа $\Delta' A$ будет отрицательна. Приращение объема ΔV в этом случае также будет отрицательным. Таким образом, формула (1.8) дает правильное выражение для работы при любых изменениях объема газа.

Если давление газа остается постоянным (для этого должна одновременно изменяться соответствующим образом температура), работа, совершаемая при изменении объема от значения V_1 до значения V_2, будет равна

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \tag{1.9}$$

Если же при изменении объема давление меняется, формула (1.8) справедлива только для достаточно малых ΔV. В этом случае работа, совершаемая при конечных изменениях объема, должна вычисляться как сумма элементарных работ вида (1.8), т. е. путем интегрирования:

$$A_{12} = \int\limits_{V_1}^{V_2} p\,dV. \tag{1.10}$$

Найденные выражения для работы справедливы при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим еще один пример. Возьмем твердое тело произвольной формы, погруженное в жидкую или газообразную среду, которая оказывает на тело одинаковое во всех точках давление p (рис. 1.3). Предположим, что тело расширяется так, что отдельные элементарные участки его поверхности ΔS_i получают различные перемещения Δh_i. Тогда i-й участок совершит работу $\Delta' A_i$, равную $p\,\Delta S_i\,\Delta h_i$. Работа, совершаемая телом, может быть найдена как сумма работ отдельных участков:

$$\Delta' A = \sum \Delta' A_i = \sum p\,\Delta S_i\,\Delta h_i.$$

Вынося за знак суммы одинаковое для всех участков давление p и замечая, что $\sum \Delta S_i \Delta h_i$ дает приращение объема тела ΔV, можно написать: $\Delta' A = p\Delta V$, т. е. и в общем случае мы приходим к формуле (1.8).

Изобразим процесс изменения объема тела на диаграмме (p, V) (рис. 1.4). Элементарной работе $\Delta' A_i = p_i \Delta V_i$ соответствует площадь узкой заштрихованной полоски на графике. Очевидно, что площадь, ограниченная осью V, кривой $p = f(V)$ и прямыми V_1 и V_2, численно равна работе, совершаемой при изменении объема от значения V_1 до V_2. Работа, совершаемая при кру-

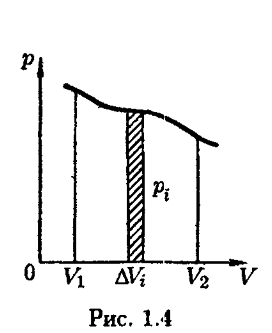


Рис. 1.4

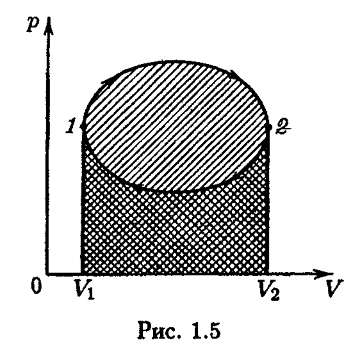


Рис. 1.5

говом процессе, численно равна площади, охватываемой кривой (рис. 1.5). Действительно, работа на участке *1–2* положительна и численно равна площади, отмеченной наклоненной вправо штриховкой (рассматривается цикл, совершаемый по часовой стрелке). Работа на участке *2–1* отрицательна и численно равна площади, отмеченной наклоненной влево штриховкой. Следовательно, работа за цикл численно равна площади, охватываемой кривой, и будет положительна при прямом цикле (т. е. таком, который совершается в направлении по часовой стрелке) и отрицательна при обратном.

Из сказанного в § 1.3 ясно, что полученные нами формулы могут быть применены только к обратимым процессам.

Заметим, что, использовав выражение (1.8) (с переходом к дифференциалам), уравнение (1.7) первого начала термодинамики можно написать следующим образом:

$$d'Q = dU + p\,dV. \tag{1.11}$$

1.7. Температура

К определению понятия температуры можно прийти на основании следующих соображений. Если соприкасающиеся тела находятся в состоянии теплового равновесия, т. е. не обмениваются энергией путем теплопередачи, то этим телам приписывается одинаковая температура. Если при установлении теплового контакта между телами одно из них передает энергию другому посредством теплопередачи, то первому телу приписывается большая температура, чем второму. Ряд свойств тел — объем, электрическое сопротивление и т. п. — зависит от температуры. Любое из этих свойств может быть использовано для количественного определения температуры.

Приведем тело, выбранное нами для измерения температуры (термометрическое тело), в тепловое равновесие с тающим льдом, припишем телу в этом случае температуру 0 °C и охарактеризуем количественно то свойство тела (температурный признак), которое мы намереваемся использовать для измерения температуры. Пусть в качестве такого признака выбран объем тела, и значение его при 0 °C равно V_0. Затем приведем то же тело в тепловое равновесие с кипящей под атмосферным давлением водой, припишем ему в этом состоянии значение температуры, равное 100 °C, и определим соответствующий объем V_{100}. Принимая, что выбранный нами температурный признак (в рассматриваемом примере — объем) изменяется с температурой линейно, состоянию, в котором термометрическое тело имеет объем V, следует приписать температуру

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100\,^\circ\mathrm{C}. \qquad (1.12)$$

Установленная таким образом температурная шкала называется, как известно, шкалой Цельсия [9]. Соотношение, аналогичное (1.12), можно написать и для случая, когда для измерения температуры берется не объем, а какой-либо иной температурный признак.

Проградуировав описанным способом термометр, его можно использовать для измерения температуры, приводя в тепловое равновесие с тем телом, температура которого нас интересует, и производя отсчет объема.

[9]) Андерс Цельсий (1701–1744) — шведский астроном и физик.

При сравнении термометров, использующих различные по природе термометрические тела (например, ртуть и спирт) или различные температурные признаки (например, объем и электрическое сопротивление), обнаруживается, что показания этих термометров, совпадая из-за способа градуировки при 0 °С и 100 °С, не совпадают при других температурах. Отсюда следует, что для однозначного определения температурной шкалы необходимо условиться, кроме способа градуировки, также о выборе термометрического тела и температурного признака. О том, как делается этот выбор при установлении так называемой эмпирической шкалы температур, будет сказано в следующем параграфе. Забегая вперед, укажем, что на основе второго начала термодинамики может быть установлена температурная шкала, не зависящая от свойств термометрического тела (см. § 3.3). Эта шкала называется термодинамической шкалой температур.

В технике и в быту используется температура, отсчитанная по шкале Цельсия. Единица этой шкалы называется градусом Цельсия (°С). В физике пользуются термодинамической температурой, которая не только более удобна, но, кроме того, имеет глубокий физический смысл (в § 2.5 мы установим, что термодинамическая температура определяется средней кинетической энергией, приходящейся на одну молекулу газа). Единица термодинамической температуры — кельвин (К) является одной из основных единиц СИ. Числовые значения кельвина и градуса Цельсия одинаковы. Термодинамическая температура T связана с температурой t по шкале Цельсия соотношением

$$T = t + 273,15. \qquad (1.13)$$

Температура, равная 0 К, называется абсолютным нулем температуры; ему соответствует температура $t = -273,15$ °С. Температуре $t = 0$ °С соответствует $T = 273,15$ К. Отметим, что термодинамическая температура прежде называлась абсолютной температурой, а кельвин — градусом Кельвина (°К).

1.8. Уравнение состояния идеального газа

Параметры состояния закономерно связаны друг с другом. Соотношение, определяющее связь между параметрами состояния какого-либо тела, называется уравнением состояния этого тела.

В простейшем случае равновесное состояние тела определяется значениями трех параметров: давления p, объема V и температуры T (масса тела предполагается известной). Связь между этими параметрами может быть выражена аналитически формулой

$$F(p, V, T) = 0, \tag{1.14}$$

где $F(p, V, T)$ — некоторая функция параметров. Уравнение (1.14) и есть уравнение состояния данного тела.

Опытным путем было установлено, что при обычных условиях (т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении) параметры состояния таких газов, как кислород и азот, довольно хорошо подчиняются уравнению

$$\frac{pV}{T} = b, \tag{1.15}$$

где b — константа, пропорциональная массе газа. Оказалось также, что чем разреженнее газ (чем меньше его плотность), тем точнее выполняется это уравнение.

У разреженных газов молекулы практически не взаимодействуют между собой. Они лишь иногда сталкиваются друг с другом. Однако эти столкновения происходят настолько редко, что большую часть времени молекулы движутся свободно. Газ, взаимодействием между молекулами которого можно пренебречь, был назван идеальным. Такой газ строго подчиняется уравнению (1.15), которое, следовательно, является уравнением состояния идеального газа. Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород.

Согласно закону Авогадро при нормальных условиях, т. е. при температуре 0 °C (273,15 К) и давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па), 1 моль любого газа занимает объем

$$22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Отсюда следует, что когда количество газа равно 1 моль, константа b в уравнении (1.15) будет одинаковой для всех газов. Обозначив константу для одного моля буквой R, напишем уравнение состояния идеального газа следующим образом:

$$pV_{\text{м}} = RT, \tag{1.16}$$

Индекс «м» при V указывает на то, что имеется в виду объем 1 моля газа (молярный объем).

Константа R называется **молярной газовой постоянной** или просто **газовой постоянной**. Согласно закону Авогадро[10])

$$R = \frac{pV_{\text{м}}}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,15} \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \\ = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \qquad (1.17)$$

Чтобы получить уравнение состояния для произвольной массы m идеального газа, умножим обе части уравнения (1.16) на отношение m/M, где M — молярная масса газа:

$$p\frac{mV_{\text{м}}}{M} = \frac{m}{M}RT.$$

При одинаковых p и T газ массы m будет занимать объем V, в m/M раз больший, чем $V_{\text{м}}$; поэтому $mV_{\text{м}}/M = V$. Таким образом, мы приходим к уравнению

$$pV = \frac{m}{M}RT. \qquad (1.18)$$

Это есть уравнение состояния для массы m идеального газа.

Умножим и разделим правую часть уравнения (1.18) на постоянную Авогадро $N_{\text{А}}$:

$$pV = \frac{m}{M}N_{\text{А}}\frac{R}{N_{\text{А}}}T = N\frac{R}{N_{\text{А}}}T. \qquad (1.19)$$

Здесь $N = (m/M)N_{\text{А}}$ — число молекул, содержащихся в массе m газа.

Величина

$$k = \frac{R}{N_{\text{А}}} = \frac{8,31\,\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{6,02 \cdot 10^{23}\,\text{моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23}\,\text{Дж/К} \qquad (1.20)$$

называется **постоянной Больцмана**[11]). Она определяет «долю» газовой постоянной, приходящуюся на одну молекулу.

---

[10]) Для практических расчетов иногда бывает удобно пользоваться значением R в литр-атмосферах на моль-кельвин:

$$R = \frac{1\,\text{атм} \cdot 22,4\,\text{л/моль}}{273\,\text{К}} = 0,0820\,\text{л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

[11]) Людвиг Больцман (1844–1906) — австрийский физик.

С учетом (1.20) уравнению (1.19) можно придать вид

$$pV = NkT. \tag{1.21}$$

Разделим обе части этого уравнения на объем газа V. Отношение N/V дает число молекул в единице объема газа, которое мы будем обозначать буквой n и называть плотностью молекул. Следовательно,

$$p = nkT. \tag{1.22}$$

Уравнения (1.18), (1.21) и (1.22) представляют собой различные формы записи уравнения состояния идеального газа.

Отношение массы газа к занимаемому им объему дает плотность газа: $\rho = m/V$. Согласно (1.18) плотность идеального газа равна

$$\rho = \frac{Mp}{RT}. \tag{1.23}$$

Таким образом, плотность идеального газа прямо пропорциональна давлению и обратно пропорциональна температуре.

Простая связь между температурой и остальными параметрами идеального газа делает заманчивым использование его в качестве термометрического вещества. Обеспечив постоянство объема и использовав в качестве температурного признака давление газа, можно получить термометр с идеально линейной температурной шкалой. В дальнейшем эту шкалу мы будем называть *идеальной газовой шкалой температур*.

Практически, по международному соглашению, в качестве термометрического тела берется водород. Установленная по водороду с использованием уравнения (1.18) шкала называется *эмпирической шкалой температур*.

1.9. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин. Аналитически это определение записывается следующим образом:

$$C_{\text{тела}} = \frac{d'Q}{dT}, \tag{1.24}$$

где $d'Q$ — количество теплоты, сообщение которого повышает температуру тела на dT. Теплоемкость тела измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Теплоемкость единицы массы вещества, называемую удельной теплоемкостью, мы будем обозначать строчной буквой c. Измеряется она в джоулях на килограмм-кельвин (Дж/(кг·К)).

В физике предпочитают пользоваться теплоемкостью моля вещества, называемой молярной теплоемкостью. Измеряется она в джоулях на моль-кельвин (Дж/(моль·К)). Обозначать эту теплоемкость мы будем прописной буквой C.

Удельная и молярная теплоемкости связаны соотношением

$$c = C/M,$$

где M — молярная масса.

Теплоемкость зависит от условий, при которых происходит нагревание тела. Наибольший интерес представляет теплоемкость для случаев, когда нагревание производится при постоянном объеме или при постоянном давлении. В первом случае мы имеем дело с теплоемкостью при постоянном объеме (обозначается C_V), во втором — с теплоемкостью при постоянном давлении (C_p).

Если нагревание производится при постоянном объеме, то тело не совершает работы над внешними телами и, следовательно, вся теплота идет на приращение внутренней энергии тела: $d'Q_V = dU$ (см. формулу (1.7); индекс V при Q подчеркивает то обстоятельство, что теплота сообщается в условиях, когда объем тела не изменяется). Отсюда следует, что молярная теплоемкость любого вещества при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{dU_м}{dT} \quad (V = \text{const}). \qquad 1.25$$

В термодинамике подобные формулы принято записывать в виде

$$C_V = \left(\frac{\partial U_м}{\partial T}\right)_V. \qquad (1.26)$$

Символ частной производной, снабженный индексом V, указывает на то, что при дифференцировании функции $U_м$ по переменной T объем предполагается постоянным.

Теплоемкость при постоянном давлении C_p бывает больше, чем C_V, потому что при $p = \text{const}$ нагреваемое тело расширяется и часть подводимой теплоты расходуется на совершение работы над внешними телами. Опытным путем установлено, что у газов, близких по своим свойствам к идеальному газу, теплоемкость при постоянном объеме в широких температурных интервалах практически не зависит от температуры: $C_V = \text{const}$.

Согласно формуле (1.25)

$$dU_{\text{м}} = C_V\,dT.$$

Проинтегрировав это соотношение, получим выражение для внутренней энергии моля идеального газа:

$$U_{\text{м}} = \int C_V\,dT = C_V T + \text{const}_1$$

(мы учли, что $C_V = \text{const}$). В § 1.4 было выяснено, что внутренняя энергия определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Поэтому константу в выражении для $U_{\text{м}}$ можно отбросить. В результате получается формула

$$U_{\text{м}} = C_V T. \qquad (1.27)$$

Внутренняя энергия — величина аддитивная. Следовательно, внутренняя энергия массы газа m будет равна

$$U = \frac{m}{M} C_V T. \qquad (1.28)$$

Напишем уравнение (1.11) для моля газа, предположив, что теплота сообщается газу при постоянном давлении:

$$d'Q_p = dU_{\text{м}} + p\,dV_{\text{м}}$$

($V_{\text{м}}$ — объем моля; индекс p при Q указывает на то, что теплота сообщается газу в условиях, когда давление остается постоянным). Разделив это выражение на приращение температуры dT, которое получает газ при сообщении ему теплоты $d'Q_p$, придем к формуле для молярной теплоемкости газа при постоянном давлении:

$$C_p = \frac{dU_{\text{м}}}{dT} + p\frac{dV_{\text{м}}}{dT} \quad (p = \text{const}).$$

Согласно формуле (1.25) слагаемое $dU_{\text{м}}/dT$ равно молярной теплоемкости при постоянном объеме. Учтя это и использовав применяемый в термодинамике способ записи

формул (см. пояснение к формуле (1.26)), придем к соотношению

$$C_p = C_V + p\left(\frac{\partial V_м}{\partial T}\right)_p. \tag{1.29}$$

Мы не делали никаких предположений о свойствах газа, поэтому формула (1.29) справедлива для любых газов. Теперь предположим, что газ идеальный. В соответствии с уравнением состояния (1.16) $V_м = RT/p$. Продифференцировав это выражение по T в предположении, что $p = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial V_м}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}. \tag{1.30}$$

Постановка этого значения производной в (1.29) приводит к соотношению

$$C_p = C_V + R. \tag{1.31}$$

Таким образом, работа, совершаемая молем идеального газа при повышении его температуры на один кельвин при постоянном давлении, равна газовой постоянной R.

Подчеркнем, что соотношение (1.31) справедливо только для идеального газа. Отношение теплоемкостей

$$\gamma = C_p/C_V \tag{1.32}$$

представляет собой характерную для каждого газа величину. Ниже мы установим, что значение γ определяется числом и характером степеней свободы молекул.

Согласно формуле (1.31)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \tag{1.33}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}. \tag{1.34}$$

Подставив это выражение для C_V в (1.27), получим для внутренней энергии моля идеального газа формулу

$$U_м = \frac{RT}{\gamma - 1}. \tag{1.35}$$

Умножив обе части равенства (1.35) на отношение m/M и учтя, что $(m/M)RT = pV$, придем к еще одному выра-

жению для внутренней энергии произвольной массы идеального газа:

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} pV. \qquad (1.36)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа пропорциональна произведению давления на объем.

1.10. Уравнение адиабаты идеального газа

В ходе любого обратимого процесса газ подчиняется своему уравнению состояния. Для идеального газа это уравнение имеет вид (см. (1.18))

$$pV = \frac{m}{M} RT. \qquad (1.37)$$

Бывают процессы, в ходе которых газ, кроме уравнения состояния, подчиняется некоторому дополнительному условию, определяющему характер процесса. Дополнительное условие может заключаться, например, в том, что один из параметров состояния остается постоянным.

Если постоянно давление газа, процесс называется *изобарическим*. В этом случае дополнительное условие имеет вид $p = \text{const}$. Если остается неизменным объем газа ($V = \text{const}$), процесс называется *изохорическим*. Наконец, если в ходе процесса остается неизменной температура ($T = \text{const}$), процесс называется *изотермическим*. Из уравнения (1.37) следует, что в случае идеального газа при изотермическом процессе давление и объем саязаны соотношением

$$pV = \text{const}, \qquad (1.38)$$

которое называется *уравнением изотермы* идеального газа, а кривая, определяемая этим уравнением, называется *изотермой*. Процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой, называется *адиабатическим*. Чтобы найти уравнение *адиабаты* идеального газа, т. е. уравнение, связывающее параметры состояния идеального газа при адиабатическом процессе, воспользуемся уравнением (1.11) первого начала термодинамики, подставив в него выражение (1.28) для U:

$$d'Q = d\left(\frac{m}{M} C_V T\right) + p\,dV. \qquad (1.39)$$

В отсутствие теплообмена с внешней средой $d'Q = 0$. Поэтому для адиабатического процесса уравнение (1.39) упрощается следующим образом:

$$p\,dV = -\frac{m}{M}C_V\,dT \tag{1.40}$$

(мы произвели очевидные преобразования).

Взяв дифференциал от обеих частей уравнения (1.37), придем к равенству

$$p\,dV + V\,dp = \frac{m}{M}R\,dT. \tag{1.41}$$

Умножим уравнение (1.40) на отношение R/C_V и сложим его с уравнением (1.41). В результате получим

$$\gamma p\,dV + V\,dp = 0, \tag{1.42}$$

где $\gamma = 1 + R/C_V = C_p/C_V$ (см. формулу (1.33)). Наконец, разделим (1.42) на произведение pV:

$$\gamma\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \tag{1.43}$$

Левую часть этого уравнения можно представить в виде $d\ln(pV^\gamma)$, откуда следует, что

$$pV^\gamma = \text{const}. \tag{1.44}$$

Мы получили уравнение адиабаты идеального газа в переменных p и V. Его называют уравнением Пуассона[12]).

Представив уравнение (1.44) в виде $pV\cdot V^{\gamma-1} = \text{const}$ и учтя, что произведение pV пропорционально T, придем к уравнению адиабаты идеального газа в переменных T и V:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \tag{1.45}$$

(константы в формулах (1.44) и (1.45) имеют, разумеется, неодинаковое значение).

Из уравнения (1.45) вытекает, что при адиабатическом расширении идеальный газ охлаждается, а при сжатии нагревается.

Вычислим производную dp/dV для изотермы и адиабаты в одной и той же точке (p, V). Продифференцировав

[12]) Симеон Дени Пуассон (1781–1840) — французский математик, механик и физик.

уравнение изотермы (1.38), получим, что $p\,dV + V\,dp = 0$, откуда

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} \qquad \text{(для изотермы)}.$$

Дифференцирование уравнения адиабаты (1.44) дает, что $p\gamma V^{\gamma-1}\,dV + V^{\gamma}\,dp = 0$, откуда

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma\frac{p}{V} \qquad \text{(для адиабаты)}.$$

Таким образом, тангенс угла наклона касательной у адиабаты в γ раз больше, чем у изотермы, — адиабата идет круче, чем изотерма (рис. 1.6; адиабата построена для $\gamma = 1,40$). При выводе формул подразумевалось, что рассматриваемые процессы являются обратимыми (иначе параметры состояния не имели бы определенных значений и формулы утрачивали смысл). Мы знаем, что обратимыми могут быть только процессы, протекающие бесконечно медленно. Однако осуществить не только бесконечно медленный, но даже просто очень медленный адиабатический процесс невозможно, поскольку совершенно не проводящих теплоту материалов для изготовления адиабатической оболочки не существует. Вместе с тем количество теплоты, которым обменивается тело с внешней средой будет тем меньше, чем быстрее протекает процесс. Следовательно, близкими к адиабатическому могут быть только достаточно быстро протекающие процессы. Скорость процесса должна быть, с одной стороны, настолько большой, чтобы теплообменом с внешней средой, можно было пренебречь, а с другой — достаточно малой для того, чтобы процесс можно было считать практически обратимым. Такие условия выполняются, в частности, в пределах небольших объемов газа, в котором распространяется звуковая волна. Поэтому поведение газа при прохождении звуковой волны в пределах каждого достаточно малого объема хорошо описывается уравнением адиабаты.

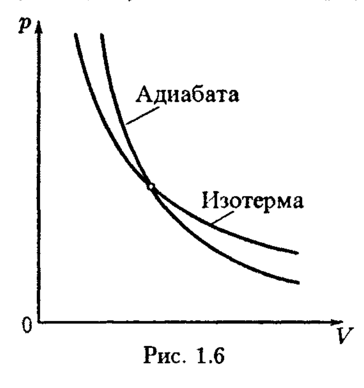


Рис. 1.6

1.11. Политропические процессы

Политропическими называются процессы, в ходе которых теплоемкость тела остается постоянной. Следовательно, при политропическом процессе газ, кроме уравнения состояния, подчиняется дополнительному условию

$$C = \text{const}. \tag{1.46}$$

Чтобы найти уравнение политропы для идеального газа, подставим в уравнение (1.39) вместо $d'Q$ выражение $(m/M)C\,dT$:

$$\frac{m}{M}C\,dT = \frac{m}{M}C_V\,dT + p\,dV.$$

Преобразуем это соотношение следующим образом:

$$\frac{m}{M}(C - C_V)R\,dT = Rp\,dV \tag{1.47}$$

(мы умножили обе части равенства на R).

Из уравнения (1.41) вытекает, что

$$\frac{m}{M}R\,dT = p\,dV + V\,dp.$$

Осуществив такую замену в формуле (1.47), придем к уравнению

$$(C - C_V - R)p\,dV + (C - C_V)V\,dp = 0.$$

Разделим это уравнение на pV и учтем, что

$$C_V + R = C_p.$$

В итоге получим

$$(C - C_p)\frac{dV}{V} + (C - C_V)\frac{dp}{p} = 0. \tag{1.48}$$

Введем величину

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \tag{1.49}$$

Тогда уравнению (1.48) можно придать вид

$$n\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \tag{1.50}$$

Это уравнение отличается от уравнения (1.43) лишь тем, что вместо постоянной величины γ при dV/V стоит постоянная величина n. Поэтому решение уравнения (1.50) можно получить, заменив в (1.44) γ на n:

$$pV^n = \text{const}. \tag{1.51}$$

Это и есть **уравнение политропы** идеального газа. Определяемая выражением (1.49) величина n называется **показателем политропы**. Уравнение политропы в переменных T и V также получается из (1.45) заменой γ на n:

$$TV^{n-1} = \text{const}. \tag{1.52}$$

Решив уравнение (1.49) относительно C, получим формулу, выражающую теплоемкость C при политропическом процессе через показатель политропы n:

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}. \tag{1.53}$$

Все рассмотренные в предыдущем параграфе процессы являются политропическими. Для изобарического и изотермического процессов это очевидно, поскольку C_p и C_V — постоянные величины. Из формулы (1.49) следует, что для изобарического процесса $n = 0$, а для изохорического $n = \infty$. Действительно, при $n = 0$ уравнение (1.51) переходит в уравнение изобары $p = \text{const}$. Чтобы получить из (1.51) уравнение для случая, когда $n = \infty$, извлечем из левой части этого уравнения корень n-й степени. В результате придем к уравнению

$$p^{1/n}V = \text{const},$$

которое при $n \to \infty$ переходит в уравнение изохоры $V = \text{const}$. При $n = \gamma$ уравнение (1.51) переходит в уравнение адиабаты (1.44). Наконец, при $n = 1$ получается уравнение изотермы (1.38).

Для теплоемкости при изотермическом процессе формула (1.53) дает значение, равное бесконечности: $C_T = \infty$. Это согласуется с тем, что сообщение телу количества теплоты $d'Q \neq 0$ не приводит к изменению температуры: $dT = 0$. Для теплоемкости при адиабатическом процессе формула (1.53) дает значение, равное нулю: $C_Q = 0$. Такое значение теплоемкости обусловлено тем, что $d'Q = 0$, в то время как dT отлично от нуля.

Ниже сопоставлены значения n и C для различных процессов:

Процесс	n	C
Изобарический	0	C_p
Изотермический	1	∞
Адиабатический	γ	0
Изохорический	∞	C_V

1.12. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах

Если известна для некоторого обратимого процесса зависимость давления газа от объема, т. е. функция $p = f(V)$, то работа, совершаемая в ходе этого процесса, вычисляется путем интегрирования:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V)\,dV. \tag{1.54}$$

Здесь V_1 и V_2 — объем газа в начальном и конечном состояниях (см (1.10)). Чтобы произвести интегрирование, нужно выразить p через V. Для этого воспользуемся связью между p и V при различных процессах.

Уравнение политропы идеального газа (1.51) можно написать следующим образом:

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n,$$

где p_1, V_1 и p_2, V_2 — значения давления и объема газа соответственно в первом (начальном) и втором (конечном) состояниях, p и V — давление и объем в любом промежуточном состоянии. Выразим в соответствии с этим соотношением давление газа через его объем и значения параметров в начальном состоянии[13]: $p = p_1V_1^n/V^n$. Подстановка этого выражения в (1.54) дает

$$A_{12} = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}. \tag{1.55}$$

[13]) С таким же успехом можно выразить давление через параметры конечного состояния.

Рассмотрим сначала случай $n \neq 1$; тогда интеграл в (1.55) равен

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}}\right).$$

Подставив это значение интеграла в (1.55) и произведя несложные преобразования, получим

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]. \tag{1.56}$$

Полученное выражение можно преобразовать, воспользовавшись тем, что, какой бы процесс ни происходил с идеальным газом, его параметры связаны уравнением состояния. В частности, это справедливо и для начального состояния:

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} R T_1. \tag{1.57}$$

Приняв во внимание (1.57), напишем выражение (1.56) в виде

$$A_{12} = \frac{m}{M}\frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]. \tag{1.58}$$

Выражения (1.56) и (1.58) дают работу, совершаемую идеальным газом при любом политропическом процессе, кроме изотермического (соответствующего $n = 1$)[14]. В частности, при адиабатическом процессе

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] \tag{1.59}$$

или

$$A_{12} = \frac{m}{M}\frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]. \tag{1.60}$$

Чтобы вычислить работу идеального газа при изотермическом процессе, заменим давление в формуле (1.54) его выражением через другие величины в соответствии с

[14]) При $n = 1$ выражения (1.56) и (1.58) становятся неопределенными.

уравнением состояния. В результате получим (T можно вынести за знак интеграла, поскольку она постоянна)

$$A_{12} = \frac{m}{M}RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = \frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Итак, работа, совершаемая идеальным газом при изотермическом процессе, равна

$$A_{12} = \frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{1.61}$$

При изобарическом процессе работа, совершаемая любым телом, в том числе и идеальным газом, равна, как следует из (1.54),

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \tag{1.62}$$

Тот же результат получается, если положить в (1.56) n равным нулю. В заключение отметим, что при изохорическом процессе работа равна нулю, что справедливо для любых тел.

1.13. Ван-дер-ваальсовский газ

В § 1.8 отмечалось, что поведение реальных газов хорошо описывается уравнением

$$pV_{\text{м}} = RT \tag{1.63}$$

только при малых плотностях, т. е. при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах (см. (1.16)). С повышением давления и уменьшением температуры наблюдаются значительные отступления от уравнения. Во втором столбце табл. 1.1 приведены значения произведения pV для массы азота, занимающей при нормальных условиях объем, равный одному литру. Указанные значения даны для различных давлений и одной и той же температуры 0 °C.

Таблица 1.1

p, атм	pV, атм·л	$(p + a'/V^2)(V - b')$, атм·л
1	1,000	1,000
100	0,994	1,000
200	1,048	1,009
500	1,390	1,014
1000	2,069	0,893

В соответствии с уравнением (1.63) произведение pV при неизменной температуре должно оставаться постоянным. В действительности, как видно из таблицы, при давлениях порядка 200 атм наблюдаются заметные отклонения, которые, непрерывно возрастая с увеличением давления, достигают при 1000 атм более 100 %. Эти отклонения не представляются удивительными, поскольку при увеличении плотности все большую роль начинают играть объем молекул и взаимодействие между ними.

Для описания поведения газов в широком интервале плотностей было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса[15]). Это уравнение получено путем внесения поправок в уравнение (1.63) и имеет следующий вид:

$$\left(p + \frac{a}{V_м^2}\right)(V_м - b) = RT, \qquad (1.64)$$

где p — давление, оказываемое на газ извне (равное давлению газа на стенки сосуда), a и b — константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем. Если давление выражено в паскалях, а объем — в кубических метрах на моль, то константа a измеряется в Па·м^6/моль^2, а константа b — в м^3/моль. Иногда константу a выражают в атм·л^2/моль^2, а константу b — в л/моль.

Из-за взаимного притяжения между молекулами газ как бы сжимается большим давлением, чем давление p, оказываемое на газ стенками сосуда, в котором он заключен. Поправка $a/V_м^2$ характеризует ту добавку к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул. Заметное воздействие молекул друг на друга осуществляется в пределах небольших расстояний, называемых радиусом молекулярного действия. Сила взаимного притяжения двух элементарных объемов, имеющих размеры порядка этого радиуса, пропорциональна как числу молекул, заключенных в одном из объемов, так и числу молекул, заключенных в другом объеме. Каждое из этих чисел в свою очередь пропорционально числу молекул в единице объема, т. е. обратно пропорционально объему газа. Этими соображениями можно

[15]) Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837–1923) — нидерландский физик.

пояснить то обстоятельство, что поправка к давлению в (1.64) имеет вид $a/V_м^2$.

Вследствие того что молекулы обладают конечным объемом, пространство, доступное для движения молекул, оказывается меньшим, чем объем сосуда $V_м$. Поправка b в (1.64) характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул. Она равна нескольким суммарным объемам молекул, содержащихся в моле газа.

Уравнение (1.64) написано для одного моля газа. Чтобы перейти к уравнению для произвольной массы m, нужно учесть, что ν молей газа при тех же условиях занимают в ν раз больший объем: $V = \nu V_м$. Заменив в (1.64) $V_м$ на V/ν, получим

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT.$$

Умножив это уравнение на ν и введя обозначения

$$a' = \nu^2 a, \quad b' = \nu b, \tag{1.65}$$

приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса для ν молей

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b') = \nu RT. \tag{1.66}$$

Буквами a' и b' обозначены константы Ван-дер-Ваальса для ν молей. Их связь с a и b дается соотношениями (1.65). Константа a' измеряется в Па·м^6, константа b' имеет размерность объема

Насколько уравнение Ван-дер-Ваальса лучше передает поведение газов, чем уравнение (1.63), можно судить по данным, приведенным в табл. 1.1. В третьем столбце таблицы даны значения величины $(p + a'/V^2)(V - b')$ [16]) для той же массы азота, для которой даны во втором столбце значения pV. Как видно из таблицы, уравнение Ван-дер-Ваальса гораздо лучше согласуется с экспериментом, чем уравнение (1.63).

В соответствии с тем фактом, что все реальные газы с уменьшением плотности приближаются по своим свойствам к идеальному газу, уравнение Ван-дер-Ваальса в пределе, при стремлении объема к бесконечности, переходит

[16]) В соответствии с (1.66) эта величина должна быть постоянной.

в уравнение (1.63). В этом можно убедиться, вынеся в уравнении (1.66) p и V за скобки:

$$pV\left(1+\frac{1}{pV}\frac{a'}{V}\right)\left(1-\frac{b'}{V}\right)=\nu RT,$$

и приняв во внимание, что произведение pV остается примерно постоянным.

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближенно. Воображаемый газ, точно подчиняющийся уравнению (1.64), называется ван-дер-ваальсовским.

Найдем внутреннюю энергию ван-дер-ваальсовского газа. Она включает в себя, кроме кинетической энергии молекул $E_к$, потенциальную энергию взаимодействия между молекулами $E_п$.

Чтобы найти энергию взаимодействия E_{rmn}, учтем, что силы взаимодействия между молекулами являются центральными и, следовательно, консервативными (см. кн. 1, § 3.4). Работа сил взаимодействия равна убыли взаимной потенциальной энергии молекул: $dA_{вз}=-dE_n$ (см. (3.46) в кн. 1). Силы взаимного притяжения между молекулами учтены в уравнении (1.64) с помощью добавки к давлению, равной $a/V_м^2$. Соответственно работа этих сил может быть представлена в виде $dA_{вз}=-(a/V_м^2)dV_м$ (при $dV_м>0$ эта работа отрицательна). Подобно этому работа, совершаемая газом против внешних сил, определяется выражением $p\,dV$. Таким образом,

$$-(a/V_м^2)\,dV_м=-dE_p.$$

Интегрирование этого соотношения дает

$$E_п=-a/V_м+\text{const}. \qquad (1.67)$$

Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа зависит как от объема, так и от температуры. Следовательно, выражение для $U_м$ имеет вид

$$U_м=f(T)-a/V_м$$

(мы включили константу из выражения (1.67) в $f(T)$. Это выражение в пределе, при стремлении объема, к бесконечности должно переходить в выражение (1.27) для внутренней энергии идеального газа. Следовательно, $f(T)=C_VT$.

Итак, внутренняя энергия одного моля ван-дер-ваальсовского газа определяется формулой

$$U_м = C_V T - \frac{a}{V_м}. \tag{1.68}$$

Внутренняя энергия ν молей будет в ν раз больше:

$$U = \nu C_V T - \frac{a'}{V} \tag{1.69}$$

(мы учли, что $\nu^2 a = a'$ и $\nu V_м = V$). По формулам (1.68) и (1.69) можно находить приближенные значения внутренней энергии реальных газов.

1.14. Барометрическая формула

Известно, что атмосферное давление убывает с высотой. Попытаемся найти функцию $p(h)$, описывающую зависимость давления от высоты.

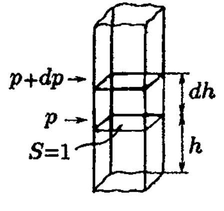


Рис. 1.7

Выделим мысленно в атмосфере вертикальный столб с площадью поперечного сечения S, равной единице (рис. 1.7). Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом столба воздуха, простирающегося от сечения, расположенного на данной высоте, до внешней границы атмосферы. Поэтому на убыль давления $-dp$[17]) при переходе от высоты h к высоте $h + dh$ равна весу воздуха, заключенного в элементе столба высоты dh:

$$-dp = \rho g\, dh, \tag{1.70}$$

где ρ — плотность воздуха на высоте h.

При условиях, близких к нормальным (т. е. при давлениях порядка 1 атм и температурах, близких к 0 °C), воздух довольно хорошо подчиняется уравнению состояния идеального газа. Согласно формуле (1.23) плотность идеального газа определяется выражением $\rho = Mp/(RT)$. Подстановка этого выражения в формулу (1.70) приводит к уравнению

$$dp = -\frac{Mpg}{RT}\, dh \tag{1.71}$$

[17]) Напомним, что dp означает приращение давления, которое отличается от убыли знаком.

(мы перенесли знак минус в правую часть равенства). Здесь под M подразумевается молярная масса воздуха, определенная с учетом относительного содержания в воздухе азота, кислорода и других газов. Разделив переменные, придем к дифференциальному уравнению

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}\,dh. \tag{1.72}$$

Чтобы проинтегрировать это уравнение, нужно знать, как изменяется с высотой температура, т. е. определить вид функции $T(h)$ (зависимостью g от h можно пренебречь).

Для изотермической атмосферы, т. е. для случая, когда температура с высотой не изменяется, интегрирование уравнения (1.72) приводит к соотношению

$$\ln p = -\frac{Mgh}{RT} + \ln C$$

(имея в виду дальнейшие преобразования, мы обозначили постоянную интегрирования через $\ln C$). Потенцируя это соотношение, придем к формуле

$$p = C\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right).$$

Положив $h = 0$, получим, что $C = p_0$, где p_0 — атмосферное давление на высоте, принятой за начало отсчета.

Таким образом, для изотермической атмосферы зависимость давления от высоты описывается формулой

$$p = p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \tag{1.73}$$

которая называется барометрической формулой.

На самом деле температура атмосферы заметно изменяется с высотой, достигая на высоте 10 км значений, на несколько десятков кельвинов меньших, чем на поверхности Земли. Однако относительное (по сравнению с температурой, равной примерно 300 К) изменение температуры с высотой не очень велико, вследствие чего формула (1.73) позволяет определять довольно точно высоту, измеряя давление. Предназначенный для этой цели проградуированный в значениях высоты барометр называется альтиметром. Такие высотомеры устанавливаются, в частности, на самолетах.

Глава 2

Статистическая физика

2.1. Некоторые сведения из теории вероятностей

Пусть имеется некоторая макроскопическая система[1]), находящаяся в заданном состоянии. Предположим, что какая-то характерная для системы величина x может иметь дискретные значения

$$x_1, x_2, \ldots, x_i, \ldots, x_k. \ldots, x_s.$$

Осуществим над системой очень большое число N измерений величины x, приводя систему перед каждым измерением в одно и то же исходное состояние. Вместо того чтобы производить повторные измерения над одной и той же системой, можно взять N одинаковых систем, находящихся в одном и том же состоянии, и осуществить однократное измерение величины x у всех этих систем. Такой набор одинаковых систем, находящихся в одинаковом состоянии, называется *статистическим ансамблем*.

Допустим, что N_1 измерений дали результат x_1, N_2 измерений — результат x_2, ..., N_i измерений — результат x_i и т. д. ($\sum N_i = N$ — число систем в ансамбле). Величина N_i/N именуется *относительной частотой* появления результата x_i, а предел этой величины, получающийся при стремлении N к бесконечности, т. е.

$$P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N}, \tag{2.1}$$

называется *вероятностью появления результата* x_i. В дальнейшем для упрощения формул мы будем выражение для вероятности писать в виде N_i/N, подразумевая, что производится предельный переход при $N \to \infty$.

---

[1]) Макроскопической называется система, образованная огромным числом микрочастиц (молекул, атомов, ионов, электронов.

Поскольку $\sum N_i = N$, то

$$\sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1, \tag{2.2}$$

т. е. сумма вероятностей всех возможных результатов измерения равна единице.

Вероятность получить результат x_i либо x_k равна

$$P_{i\,\text{или}\,k} = \frac{N_i + N_k}{N} = \frac{N_i}{N} + \frac{N_k}{N} = P_i + P_k.$$

Таким образом, мы пришли к **теореме о сложении вероятностей**, которая утверждает, что

$$P_{i\,\text{или}\,k} = P_i + P_k. \tag{2.3}$$

Пусть система характеризуется значениями двух величин x и y, причем обе величины могут принимать дискретные значения, вероятности появления которых равны

$$P(x_i) = \frac{N(x_i)}{N} \quad \text{и} \quad P(y_k) = \frac{N(y_k)}{N}.$$

Найдем вероятность $P(x_i, y_k)$ того, что при некотором измерении для x будет получен результат x_i, а для y — результат y_k. Результат x_i получится в числе измерений, равном $N(x_i) = P(x_i)N$. Если значение величины y не зависит от значения величины x, то результат y_k будет получаться одновременно с x_i в числе случаев, равном

$$N(x_i, y_k) = N(x_i)\,P(y_k) = (P(x_i)N)P(y_k)$$

($N(x_i)$ играет для y роль N). Искомая вероятность равна

$$P(x_i, y_k) = \frac{N(x_i, y_k)}{N} = P(x_i)P(y_k).$$

Мы пришли к **теореме об умножении вероятностей**, согласно которой *вероятность одновременного появления статистически независимых событий равна произведению вероятностей этих событий*:

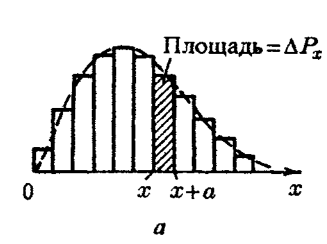
$$P(x_i, y_k) = P(x_i)P(y_k). \tag{2.4}$$

Зная вероятности появления различных результатов измерения, можно найти среднее значение всех результатов. По определению среднего

$$\langle x \rangle = \frac{\sum N_i x_i}{N} = \sum P_i x_i. \tag{2.5}$$

Распространим полученные результаты на случай, когда характеризующая систему величина x может принимать непрерывный ряд значений от 0 до ∞. В этом случае говорят, что величина x имеет сплошной (или непрерывный) спектр значений (в предыдущем случае спектр значений был дискретным).

Возьмем очень малую величину a (скажем, $a = 10^{-6}$) и найдем число измерений ΔN_0, при которых $0 < x < a$, ΔN_1, при которых $a < x < 2a$, ..., ΔN_x, при которых результат измерений находится в интервале от x до $x + a$, и т. д. Вероятность того, что результат измерений окажется в интервале от нуля до a, равна $\Delta P_0 = \Delta N_0/N$, в интервале от a до $2a$ — $\Delta P_1 = \Delta N_1/N$, ..., в интервале от x до $x + a$ — $\Delta P_x = \Delta N_x/N$. Начертим ось x и отложим вверх от нее полоски ширины a и высоты $\Delta P_x/a$ (рис. 2.1 *а*). Полученная столбчатая диаграмма называется **гистограммой**. Площадь полоски, левый край которой имеет координату x, равна ΔP_x, а площадь всей гистограммы — единице (см. (2.2)).



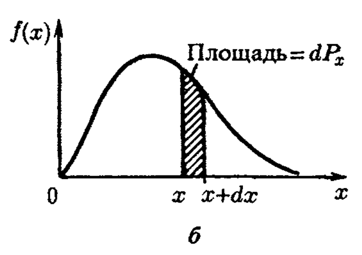


Рис. 2.1

Гистограмма наглядно характеризует вероятность получения результатов измерений, заключающихся в различных интервалах ширины a. Чем меньше ширина интервала a, тем детальнее будет охарактеризовано распределение вероятностей значений x. В пределе при $a \to 0$ ступенчатая линия, ограничивающая гистограмму, превратится в гладкую кривую (рис. 2.1 *б*). Функция $f(x)$, определяющая аналитически эту кривую, называется **функцией распределения вероятностей**.

В соответствии со способом построения кривой распределения площадь столбика ширины dx (см. рис. 2.1 *б*) равна вероятности того, что результат измерения окажется в пределах от x до $x + dx$. Обозначив эту вероятность

через dP_x, можно написать, что

$$dP_x = f(x)\,dx. \tag{2.6}$$

Индекс x при dP указывает на то, что имеется в виду вероятность для интервала, левый край которого лежит в точке с координатой x. Площадь, ограниченная кривой распределения, так же, как и площадь гистограммы, равна единице. Это означает, что

$$\int f(x)\,dx = \int dP_x = 1. \tag{2.7}$$

Интегрирование производится по всему интервалу возможных значений величины x. Формула (2.7) является аналогом формулы (2.2).

Зная функцию распределения $f(x)$, можно найти среднее значение результатов измерения величины x. В $dN_x = N\,dP_x$ случаях получается результат, равный x. Сумма таких результатов определяется выражением

$$x\,dN_x = xN\,dP_x.$$

Сумма всех возможных результатов равна

$$\int x\,dN_x = \int xN\,dP_x.$$

Разделив эту сумму на число измерений N, получим среднее значение величины x:

$$\langle x\rangle = \int x\,dP_x. \tag{2.8}$$

Эта формула является аналогом формулы (2.5).

Подставив в (2.8) выражение (2.6) для dP_x, придем к формуле

$$\langle x\rangle = \int xf(x)\,dx. \tag{2.9}$$

Аналогичные рассуждения показывают, что среднее значение некоторой функции $\varphi(x)$ можно вычислить по формуле

$$\langle\varphi(x)\rangle = \int \varphi(x)f(x)\,dx. \tag{2.10}$$

Например,

$$\langle x^2\rangle = \int x^2 f(x)\,dx. \tag{2.11}$$

2.2. Характер теплового движения молекул

Если газ находится в равновесии, молекулы движутся совершенно беспорядочно, хаотически. Все направления движения равновероятны, ни одному из них не может быть отдано предпочтение перед другими. Скорости молекул могут быть самыми различными по модулю. При каждом соударении с другими молекулами скорость данной молекулы должна, вообще говоря, изменяться, причем с равной вероятностью она может как возрасти, так и уменьшиться.

Изменение скоростей молекул при столкновениях происходит случайным образом. Может случиться, что какая-то молекула в целом ряде последовательных соударений будет получать энергию от своих партнеров по столкновениям, в результате чего ее энергия значительно превзойдет среднее значение $\langle \varepsilon \rangle$. Однако даже если представить себе такой совершенно фантастический случай, при котором все молекулы газа остановятся, передав свою энергию одной-единственной молекуле, то и тогда энергия этой молекулы, а следовательно, и ее скорость, будет конечна. Таким образом, скорость молекул газа вообще не может иметь значений, начиная с некоторого v_{max} до ∞. Учитывая, что процессы, которые привели бы к сосредоточению на одной молекуле заметной доли суммарной энергии всех молекул, маловероятны, можно утверждать, что слишком большие по сравнению со средним значением скорости могут реализоваться крайне редко. Точно так же практически исключено, что в результате соударений скорость молекулы станет равной точно нулю. Следовательно, очень малые и очень большие по сравнению со средним значением скорости маловероятны, причем вероятность данного значения v стремится к нулю как при $v \to 0$, так и при $v \to \infty$. Из сказанного следует, что скорости молекул группируются в основном вблизи некоторого наиболее вероятного значения.

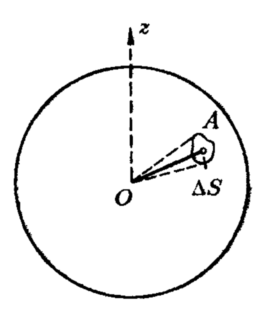


Рис. 2.2

Хаотичность движения молекул можно сделать наглядной с помощью следующего приема. Окружим точку O сферой произвольного радиуса r (рис. 2.2). Любая точка A

на этой сфере определяет направление от O к A. Следовательно, направления, в которых движутся в некоторый момент времени молекулы газа, могут быть заданы точками на сфере. Равновероятность всех направлений приводит к тому, что точки, изображающие направления движения молекул, распределяются по сфере с постоянной плотностью, равной числу рассматриваемых молекул N, деленному на поверхность сферы $4\pi r^2$. Соударения приводят к изменению направлений движения молекул, в результате чего положения N точек на сфере непрерывно меняются. Однако вследствие хаотичности движения плотность точек в любом месте сферы остается все время постоянной.

Число возможных направлений в пространстве бесконечно велико. Реализуется же в каждый момент времени конечное число направлений, равное рассматриваемому количеству молекул. Поэтому постановка вопроса о числе молекул, имеющих заданное (изображаемое точкой на сфере) направление движения, лишена смысла. Действительно, поскольку число возможных направлений бесконечно велико, а число молекул конечно, вероятность того, что в строго определенном направлении летит хотя бы одна молекула, равна нулю. Правомерна постановка вопроса о том, какое количество молекул движется в направлениях, близких к данному (определяемому точкой A на сфере). Таким направлениям соответствуют все точки элемента поверхности сферы ΔS, взятого в окрестности точки A (см. рис. 2.2). Поскольку точки, изображающие направления движения молекул, распределены по сфере равномерно, в пределах ΔS окажется число точек, равное

$$\Delta N_A = N\Delta S/4\pi r^2. \tag{2.12}$$

Индекс A при ΔN указывает на то, что имеются в виду молекулы, направления движения которых близки к направлению, определяемому точкой A.

Отношение $\Delta S/r^2$ есть телесный угол $\Delta\Omega$, опирающийся на площадку ΔS. Поэтому формулу (2.12) можно записать следующим образом:

$$\Delta N_A = N\Delta\Omega/4\pi. \tag{2.13}$$

Здесь $\Delta\Omega$ — телесный угол, в пределах которого заключены направления движения рассматриваемых молекул. Напомним, что 4π есть полный телесный угол (отвечающий всей поверхности сферы).

Направление отрезка OA можно задать с помощью полярного угла ϑ и азимутального угла φ (рис. 2.3). Следовательно, направления движения молекул газа можно охарактеризовать, задав для каждой молекулы значения углов ϑ и φ, отсчитываемых от некоторого фиксированного направления Oz (в качестве такого направления можно взять, например, направление нормали к поверхности сосуда, в котором заключен газ) и проведенной через него плоскости P_0.

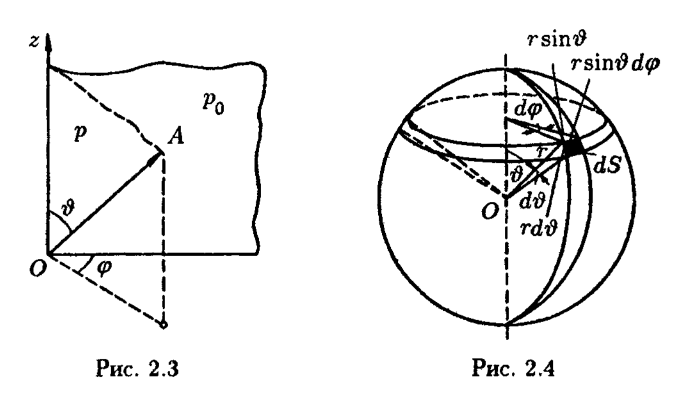


Рис. 2.3 Рис. 2.4

Окружим начало координат O сферой радиуса r и найдем элемент dS сферы, соответствующий приращениям $d\vartheta$ и $d\varphi$ углов ϑ и φ (рис. 2.4). Рассматриваемый элемент представляет собой прямоугольник со сторонами $r\,d\vartheta$ и $r \sin\vartheta\, d\varphi$. Таким образом,

$$dS = r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{2.14}$$

Полученное выражение дает элемент поверхности $r = \text{const}$ в сферической системе координат.

Разделив выражение (2.14) на r^2, найдем элемент телесного угла, отвечающий интервалам углов от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$:

$$d\Omega_{\vartheta,\varphi} = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{2.15}$$

Две сферы с радиусами r и $r + dr$, два конуса с углами раствора ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ и две плоскости, образующие с P_0 углы φ и $\varphi + d\varphi$, выделяют в пространстве прямоугольный параллелепипед со сторонами $r\,d\vartheta$, $r\sin\vartheta\, d\varphi$ и dr (см. рис. 2.4). Объем этого параллелепипеда

$$dV = r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi \tag{2.16}$$

представляет собой элемент объема в сферической системе координат (объем, отвечающий приращению координат r, ϑ, φ на dr, $d\vartheta$ и $d\varphi$).

Перейдя в (2.13) от дельты к дифференциалу и подставив выражение (2.15) для $d\Omega$, придем к формуле

$$dN_{\vartheta,\varphi} = N\frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} = N\frac{\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{4\pi}. \tag{2.17}$$

Индексы ϑ, φ при dN указывают на то, что имеются в виду молекулы, направления движения которых отвечают интервалам углов от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$.

2.3. Число ударов молекул о стенку

Рассмотрим находящийся в равновесии газ, заключенный в некотором сосуде. Возьмем элемент поверхности сосуда ΔS и подсчитаем число ударов молекул об этот элемент за время Δt.

Выделим из N молекул, заключенных в сосуде, те dN_v молекул, модуль скорости которых лежит в пределах от v до $v + dv$. Из числа этих молекул направления движения, заключенные внутри телесного угла $d\Omega$, будет иметь количество молекул, равное

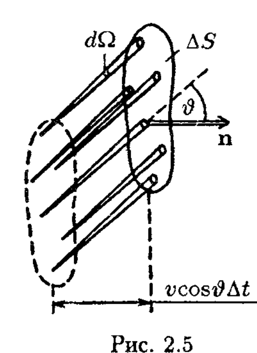


Рис. 2.5

$$dN_{v,\vartheta,\varphi} = dN_v\frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} \tag{2.18}$$

(см. (2.17)). Из выделенных таким образом молекул долетят за время Δt до площадки ΔS и ударятся о нее[2]) молекулы, заключенные в косом цилиндре с основанием ΔS и высотой $v\cos\vartheta\,\Delta t$ (рис. 2.5).

[2]) Можно, казалось бы, возразить, что часть этих молекул на своем пути к стенке претерпит столкновения с другими молекулами, вследствие чего изменит направление своего движения и не достигнет площадки ΔS. Однако соударения не нарушают хаотического характера движения молекул: переход некоторого количества молекул из группы, движущейся по направлению к стенке, в группы, движущиеся в других направлениях, сопровождается одновременным переходом такого же числа молекул из других групп в группу, движущуюся по направлению к стенке. Поэтому при нахождении числа молекул, долетающих до стенки, соударения молекул друг с другом можно не принимать во внимание.

Число этих молекул равно

$$d\nu_{v,\vartheta,\varphi} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} \frac{\Delta S v \cos\vartheta \Delta t}{V} \tag{2.19}$$

(V — объем сосуда). Чтобы получить полное число ударов молекул о площадку ΔS, нужно просуммировать выражение (2.19) по телесному углу 2π (отвечающему изменениям ϑ от 0 до $\pi/2$ и изменениям φ от 0 до 2π) и по скоростям в пределах от 0 до $v_{\max}$, где $v_{\max}$ — наибольшая скорость, которой могут обладать молекулы в данных условиях (см. предыдущий параграф).

Начнем с суммирования по направлениям. Для этого представим $d\Omega$ в виде $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ (см. (2.15)) и произведем интегрирование выражения (2.19) по ϑ в пределах от 0 до $\pi/2$ и по φ в пределах от 0 до 2π:

$$d\nu_v = \frac{dN_v v\,\Delta S\,\Delta t}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Интегрирование по $d\varphi$ дает 2π, интеграл по $d\vartheta$ равен 1/2. Следовательно,

$$d\nu_v = \frac{dN_v v\,\Delta S\,\Delta t}{4V}. \tag{2.20}$$

Это выражение дает число ударов о площадку ΔS за время Δt молекул, летящих в направлениях, заключенных в пределах телесного угла 2π, и имеющих модуль скорости от v до $v + dv$.

Суммирование по скоростям дает полное число ударов молекул о площадку ΔS за время Δt:

$$\nu_{\Delta S,\Delta t} = \frac{\Delta S\,\Delta t}{4V} \int_0^{v_{\max}} v\, dN_v. \tag{2.21}$$

Выражение

$$\frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v\, dN_v$$

представляет собой среднее значение модуля скорости v. Заменив в (2.21) интеграл произведением $N\langle v\rangle$, получим

$$\nu_{\Delta S,\Delta t} = \frac{\Delta S\,\Delta t}{4V} N\langle v\rangle = \frac{1}{4} \Delta S\,\Delta t\, n\langle v\rangle. \tag{2.22}$$

Здесь $n = N/V$ есть число молекул газа в единице объема.

Наконец, разделив выражение (2.22) на ΔS и Δt, найдем число ударов молекул газа на единицу поверхности стенки в единицу времени:

$$\nu = \frac{1}{4}n\langle v\rangle. \qquad (2.23)$$

Полученный результат означает, что число ударов пропорционально числу молекул в единице объема («концентрации» молекул) и среднему значению скорости молекул [3]).

Заметим, что величина (2.23) представляет собой плотность потока молекул, падающего на стенку.

Представим себе в газе воображаемую единичную площадку. Если газ находится в равновесии, через эту площадку будет пролетать в обоих направлениях в среднем одинаковое количество молекул, причем количество молекул, пролетающих в единицу времени в каждом из направлений, также определяется формулой (2.23).

С точностью до числового коэффициента выражение (2.23) может быть получено с помощью следующих упрощенных рассуждений. Допустим, что молекулы газа движутся только вдоль трех взаимно препендикулярных направлений. Если в сосуде содержится N молекул, то в любой момент времени вдоль каждого из направлений будет двигаться $N/3$ молекул, причем половина из них (т. е. $N/6$ молекул) движется вдоль данного направления в одну сторону, половина — в другую. Следовательно, в интересующем нас направлении (например, по нормали к данному элементу ΔS стенки сосуда) движется $1/6$ часть молекул.

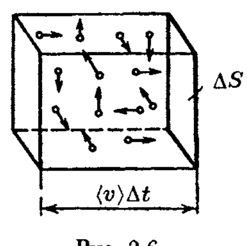


Рис. 2.6

Предположим, кроме того, что все молекулы движутся с одинаковой скоростью, равной $\langle v\rangle$. Тогда за время Δt до элемента стенки ΔS долетят все движущиеся по направлению к нему молекулы, заключенные в объеме цилиндра с основанием ΔS и высотой $\langle v\rangle\,\Delta t$ (рис. 2.6). Число этих молекул равно

$$\Delta\nu = (n/6)\Delta S\langle v\rangle\Delta t.$$

---

[3]) Имеется в виду модуль скорости. Среднее значение вектора скорости молекул в случае равновесия газа равно нулю.

Соответственно число ударов на единичную площадку в единицу времени оказывается равным

$$\nu = \frac{1}{6} n \langle v \rangle. \qquad (2.24)$$

Полученное выражение отличается от (2.23) лишь значением числового множителя (1/6 вместо 1/4).

Сохранив предположение о движении молекул в трех взаимно перпендикулярных направлениях, но отказавшись от допущения об одинаковости скоростей молекул, следует выделить из числа молекул в единице объема те dn_v молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$. Число молекул, имеющих такие скорости и долетающих до площадки ΔS за время Δt, равно

$$d\nu_v = \frac{1}{6} dn_v \Delta S \, v \, \Delta t. \qquad (2.25)$$

Полное число ударов получим, проинтегрировав выражение (2.25) по скоростям:

$$\Delta\nu = \int d\nu_v = \frac{1}{6} \Delta S \, \Delta t \int\limits_0^{v_{max}} v \, dn_v = \frac{1}{6} \Delta S \, \Delta t \, n \langle v \rangle.$$

Наконец, разделив $\Delta\nu$ на ΔS и Δt, получим формулу (2.24). Таким образом, предположение об одинаковости скоростей молекул не влияет на результат, получаемый для числа ударов молекул о стенку. Однако, как мы увидим в следующем параграфе, это предположение изменяет результат вычислений давления.

2.4. Давление газа на стенку

Стенки сосуда, в котором заключен газ, подвергаются непрерывной бомбардировке молекулами. В результате элементу стенки ΔS сообщается за секунду некоторый импульс, который равен силе, действующей на ΔS. Отношение этой силы к величине ΔS дает давление, оказываемое газом на стенки сосуда. Вследствие хаотичности движения молекул давление газа на различные участки стенок сосуда одинаково (разумеется, при условии, что газ находится в равновесном состоянии).

Если предположить, что молекулы отскакивают от стенки по закону зеркального отражения ($\vartheta_{отр} = \vartheta_{пад}$)

и модуль скорости молекулы не изменяется[4]), то импульс, сообщаемый при ударе стенке молекулой, будет равен $2mv\cos\vartheta$ (рис. 2.7; m — масса молекулы). Этот импульс направлен по нормали к площадке. Каждая из $d\nu_{v,\vartheta,\varphi}$ молекул (см. (2.19)) сообщает стенке импульс $2mv\cos\vartheta$, а все эти молекулы — импульс

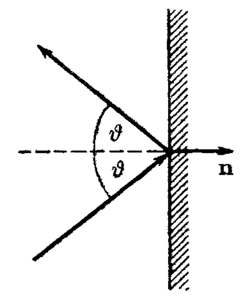


Рис. 2.7

$$dK_{v,\vartheta,\varphi} = 2mv\cos\vartheta\, d\nu_{v,\vartheta,\varphi} = = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} \frac{2mv^2\cos^2\vartheta\,\Delta S\,\Delta t}{V}.$$

Просуммируем полученное выражение по направлениям в пределах телесного угла 2π (отвечающего изменениям ϑ от 0 до $\pi/2$ и изменениям φ от 0 до 2π). В результате получим импульс, сообщаемый молекулами, скорости которых имеют модуль от v до $v + dv$:

$$dK_v = dN_v \frac{2mv^2\,\Delta S\,\Delta t}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

(мы подставили выражение (2.15) для $d\Omega$). Интегрирование по $d\varphi$ дает 2π, интеграл по $d\vartheta$ равен $1/3$. Следовательно,

$$dK_v = dN_v \frac{mv^2\,\Delta S\,\Delta t}{3V}.$$

Проинтегрировав это выражение по скоростям от 0 до $v_{\max}$, получим полный импульс, сообщаемый площадке ΔS за время Δt:

$$\Delta K = \frac{m\,\Delta S\,\Delta t}{3V} \int_0^{v_{\max}} v^2\, dN_v. \tag{2.26}$$

Выражение

$$\frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v^2\, dN_v$$

[4]) В действительности взаимодействие молекул со стенкой сосуда носит более сложный характер (см. с.196), и сделанные нами предположения справедливы лишь в среднем для большого числа ударов.

представляет собой среднее значение квадрата скорости молекул. Заменив в (2.26) интеграл произведением $N\langle v^2\rangle$, получим, что

$$\Delta K = \frac{m\,\Delta S\,\Delta t}{3V}N\langle v^2\rangle = \frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle\,\Delta S\,\Delta t$$

($n = N/V$ есть число молекул в единице объема). Наконец, разделив это выражение на ΔS и Δt, получим давление газа на стенки сосуда:

$$p = \frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle = \frac{2}{3}n\frac{m\langle v^2\rangle}{2}. \tag{2.27}$$

Масса всех молекул по предположению одинакова. Поэтому ее можно внести под знак среднего. В результате выражение (2.27) примет вид

$$p = \frac{2}{3}n\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle = \frac{2}{3}n\langle\varepsilon_{\text{пост}}\rangle, \tag{2.28}$$

где $\langle\varepsilon_{\text{пост}}\rangle$ — среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул.

Получим выражение для давления исходя из упрощенных представлений, которые привели нас к формуле (2.24). Согласно этим представлениям каждая молекула сообщает стенке при ударе импульс $2m\langle v\rangle$. Умножив этот импульс на число ударов (см. (2.24)), получим импульс, сообщаемый единичной площадке в единицу времени, т. е. давление. Таким образом, получаем формулу

$$p = \frac{1}{6}n\langle v\rangle\cdot 2m\langle v\rangle = \frac{1}{3}nm\langle v\rangle^2. \tag{2.29}$$

Эта формула отличается от (2.27) тем, что вместо среднего квадрата скорости $\langle v^2\rangle$ стоит квадрат средней скорости $\langle v\rangle^2$. Впоследствии (см. § 2.5) мы убедимся в том, что эти две величины отличаются друг от друга, т. е. $\langle v^2\rangle \neq \langle v\rangle^2$.

При более аккуратном подсчете нужно число молекул, определяемое формулой (2.25), умножить на $2mv$ и затем произвести суммирование по всем v. В результате

получится импульс, сообщаемый площадке ΔS за время Δt:

$$\Delta K = \int_0^{v_{\max}} \frac{1}{6} dn_v \, \Delta S \, \Delta t \cdot 2mv =$$
$$= \frac{1}{3} \Delta S \, \Delta t \, m \int_0^{v_{\max}} v^2 \, dn_v = \frac{1}{3} \Delta S \, \Delta t \, nm \langle v^2 \rangle.$$

Разделив это выражение на ΔS и Δt, получим для давления формулу (2.27). Таким образом, исходя из упрощенного представления о движении молекул вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, мы получили точное выражение для давления. Это объясняется тем, что указанное упрощение приводит, с одной стороны, к занижению числа ударов молекул о стенку $((1/6)n\langle v \rangle$ вместо $(1/4)n\langle v \rangle$, см. (2.23) и (2.24)), а с другой — к завышению импульса, передаваемого стенке при каждом ударе. При упрощенном выводе мы принимали, что при каждом ударе стенке сообщается импульс, равный $2mv$. В действительности же сообщаемый стенке импульс зависит от угла ϑ, вследствие чего средний импульс, сообщаемый при одном ударе, равен $(4/3)mv$. В итоге обе неточности взаимно компенсируют друг друга и, несмотря на упрощенность рассмотрения, получается точное выражение для давления.

2.5. Средняя энергия молекул

Напишем рядом полученное в предыдущем параграфе выражение (2.28) для давления и уравнение состояния идеального газа (1.22):

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle, \qquad p = nkT.$$

Из сравнения этих выражений следует, что

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \tag{2.30}$$

Итак, мы пришли к важному выводу: *термодинамическая температура есть величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения молекул.* Поступательно движутся только молекулы газа. Для жидких и твердых тел средняя энергия молекул пропорцио-

нальна термодинамической температуре лишь в том случае, когда движение молекул имеет классический характер. В квантовой области пропорциональность между средней энергией молекул и термодинамической температурой перестает соблюдаться.

Выражение (2.30) замечательно в том отношении, что средняя энергия оказывается зависящей только от температуры и не зависит от массы молекулы.

Поскольку $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \langle mv^2/2 \rangle = (m/2)\langle v^2 \rangle$, из (2.30) вытекает, что

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m. \tag{2.31}$$

Представив v^2 в виде суммы квадратов компонент скорости, можно написать

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Вследствие равноправности всех направлений движения выполняется равенство

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

С учетом этого находим, что

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle = kT/m. \tag{2.32}$$

Формула (2.30) определяет энергию только поступательного движения молекулы. Однако наряду с поступательным движением возможны также вращение молекулы и колебания атомов, входящих в состав молекулы. Оба эти вида движения связаны с некоторым запасом энергии, определить который позволяет устанавливаемое статистической физикой положение о равнораспределении энергии по степеням свободы молекулы.

Числом степеней свободы механической системы называется число независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы. Так, положение в пространстве материальной точки полностью определяется заданием значений трех ее координат (например, декартовых координат x, y, z или сферических координат r, ϑ, φ и т. д.). В соответствии с этим материальная точка имеет три степени свободы. Положение абсолютно твердого тела можно определить, задав три координаты его центра масс (x, y, z), два угла ϑ и φ, указывающих направление какой-либо оси, связанной с

телом и проходящей через его центр масс (рис. 2.8), и, наконец, угол ψ, определяющий направление второй связанной с телом оси, перпендикулярной к первой. Таким образом, абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы. Изменение координат центра масс при неизменных углах ϑ, φ и ψ обусловливается поступательным движением твердого тела. Поэтому соответствующие степени свободы называются **поступательными**. Изменение любого из углов ϑ, φ, ψ при неизменном положении центра масс обусловливается вращением тела, в связи с чем соответствующие степени свободы называются **вращательными**. Следовательно, из шести степеней свободы абсолютно твердого тела три являются поступательными и три — вращательными. Система из N материальных точек, между которыми нет жестких связей, имеет $3N$ степеней свободы (положение каждой из N точек должно быть задано тремя координатами). Любая жесткая связь, устанавливающая неизменное взаимное расположение двух точек, уменьшает число степеней свободы на единицу. Так, например, если система состоит из двух материальных точек, расстояние l между которыми остается постоянным (рис. 2.9), то число степеней свободы системы равно пяти. В самом деле, в этом случае между координатами точек имеется соотношение

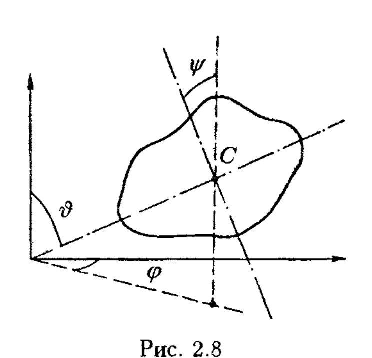


Рис. 2.8

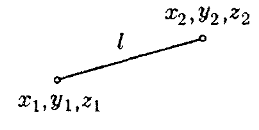


Рис. 2.9

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2, \tag{2.33}$$

вследствие чего координаты не будут независимыми: достаточно задать любые пять координат, шестая определится условием (2.33). Чтобы классифицировать эти пять степеней свободы, заметим, что положение системы, состоящей из двух жестко связанных материальных точек, можно определить следующим образом: задать три координаты центра масс системы (рис. 2.10) и два угла ϑ и φ,

которыми определяется направление в пространстве оси системы (т. е. прямой, проходящей через обе точки). Отсюда следует, что три степени свободы будут поступательными и две — вращательными. Вращательные степени свободы соответствуют вращениям вокруг двух взаимно перпендикулярных осей $O'O'$ и $O''O''$, перпендикулярных к оси системы OO (рис. 2.11). Вращение вокруг оси OO для материальных точек лишено смысла.

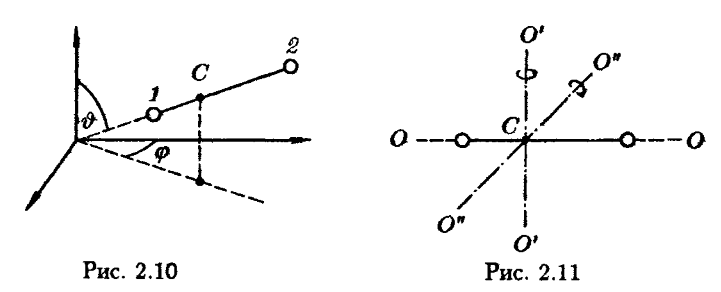


Рис. 2.10 Рис. 2.11

Если две материальные точки связаны не жесткой связью, а упругой (т. е. так, что всякое изменение равновесного расстояния r_0 между точками влечет за собой возникновение сил, стремящихся установить между точками первоначальное расстояние), то число степеней свободы будет равно шести. Положение системы в этом случае можно определить, задав три координаты центра масс (рис. 2.12), два угла ϑ, φ и расстояние между точками r. Изменения r соответствуют колебаниям в системе, вследствие чего эту степень свободы называют **колебательной**. Итак, рассмотренная система имеет три поступательные, две вращательные и одну колебательную степень свободы.

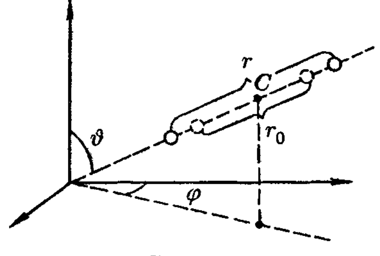


Рис. 2.12

Рассмотрим систему, состоящую из N упруго связанных друг с другом материальных точек. Такая система имеет $3N$ степеней свободы. Существует равновесная конфигурация точек, отвечающая минимуму потенциальной энергии системы. Равновесная конфигурация характеризуется вполне определенными взаимными расстояниями между точками.

Если точки вывести из положений, соответствующих равновесной конфигурации, в системе возникнут колебания. Положение системы можно определить, задав положение равновесной конфигурации и величины, характеризующие смещения точек из равновесных положений. Последние величины соответствуют колебательным степеням свободы.

Положение равновесной конфигурации, как и положение абсолютно твердого тела, определяется шестью величинами, которым соответствуют три поступательные и три вращательные степени свободы. Таким образом, число колебательных степеней свободы равно $3N - 6$ [5]).

Из опытов по измерению теплоемкости газов вытекает, что при определении числа степеней свободы молекулы следует рассматривать атомы как материальные точки. Следовательно, одноатомной молекуле нужно приписывать три поступательные степени свободы, двухатомной молекуле в зависимости от характера связи между атомами — либо три поступательные и две вращательные степени свободы (при жесткой связи), либо, кроме этих пяти, еще одну, колебательную степень свободы (при упругой связи), трехатомной молекуле с жесткой связью — три поступательные и три вращательные степени свободы и т. д.

Заметим, что, сколько бы степеней свободы ни имела молекула, три из них — поступательные. Поскольку ни одна из поступательных степеней свободы молекулы не имеет преимущества перед остальными, на каждую из них должна приходиться в среднем одинаковая энергия, равная одной трети значения (2.30), т. е. $(1/2)kT$.

В классической статистической физике выводится [6]) закон равнораспределения, согласно которому *на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная* $(1/2)kT$.

Согласно закону равнораспределения среднее значение энергии одной молекулы $\langle\varepsilon\rangle$ будет (при той же температуре) тем больше, чем сложнее молекула, чем больше у

[5]) Предполагается, что равновесные положения точек не лежат на одной прямой. В противном случае вращательных степеней свободы будет только две, а колебательных $3N - 5$. С таким случаем мы имели дело при рассмотрении системы, состоящей из двух точек.

[6]) Этот вывод выходит за рамки курса общей физики.

нее степеней свободы. При определении $\langle \varepsilon \rangle$ нужно учесть, что колебательная степень свободы должна обладать вдвое большей энергетической емкостью по сравнению с поступательной или вращательной. Это объясняется тем, что поступательное и вращательное движение молекулы связано с наличием только кинетической энергии, в то время как колебательное движение связано с наличием и кинетической, и потенциальной энергии, причем для гармонического осциллятора среднее значение кинетической и потенциальной энергии оказывается одинаковым. Поэтому на каждую колебательную степень свободы должны приходиться в среднем две половинки kT — одна в виде кинетической энергии и одна в виде потенциальной.

Таким образом, средняя энергия молекулы должна равняться

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \tag{2.34}$$

где i — сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вр}} + 2n_{\text{кол}}. \tag{2.35}$$

Для молекул с жесткой связью между атомами i совпадает с числом степеней свободы молекулы.

Молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой. Поэтому внутреннюю энергию одного моля идеального газа можно найти, умножив постоянную Авогадро на среднюю энергию одной молекулы:

$$U_{\text{м}} = N_A \langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT. \tag{2.36}$$

Сравнение этого выражения с (1.29) дает, что

$$C_V = \frac{i}{2} R. \tag{2.37}$$

Приняв во внимание формулу (1.34), найдем,что

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \tag{2.38}$$

Следовательно,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \tag{2.39}$$

Таким образом, величина γ определяется числом и характером степеней свободы молекулы.

Таблица 2.1

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			i	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p}{R}$	γ
		Поступат.	Вращат.	Колебат.				
Одноатомная	—	3	—	—	3	1,5	2,5	1,67
Двухатомная	Жесткая	3	2	—	5	2,5	3,5	1,40
— » —	Упругая	3	2	1	7	3,5	4,5	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	3	4	1,33

В табл. 2.1 приведены значения C_V/R, C_p/R и γ, вычисленные для различных молекул по формулам (2.37)–(2.39). В табл. 2.2 даны экспериментальные значения C_p/R для некоторых газов при 25 °С и атмосферном давлении.

Таблица 2.2

Газ	Число атомов в молекуле	$\frac{C_p}{R}$	Газ	Число атомов в молекуле	$\frac{C_p}{R}$
Водород (H)	1	2,50	Водород (H_2)	2	3,47
Азот (N)	1	2,50	Азот (N_2)	2	3,50
Кислород (O)	1	2,63	Кислород (O_2)	2	3,53
Неон (Ne)	1	2,50	Хлор (Cl_2)	2	4,07
Аргон (Ar)	1	2,50	CO_2	3	4,47
Криптон (Kr)	1	2,50	C_3O_2	5	7,91

Из табл. 2.2 на первый взгляд следует, что согласие теории с экспериментом, хотя бы для одно- и двухатомных молекул, вполне удовлетворительное. Однако на самом деле это не так. В соответствии с теорией теплоемкость газов должна быть целой, кратной $R/2$, поскольку

число степеней свободы может быть только целым: степень свободы либо есть, либо ее нет. Поэтому даже очень малые отклонения теплоемкости от значений, кратных $R/2$, играют принципиальную роль. В таблице же наблюдается много таких отклонений, причем заведомо превышающих погрешности измерений.

Особенно разительным становится расхождение между теорией и экспериментом, если обратиться к рис. 2.13, на котором показана зависимость C_p/R аргона, водорода и азота от температуры. Кружками отмечены эксперимен-

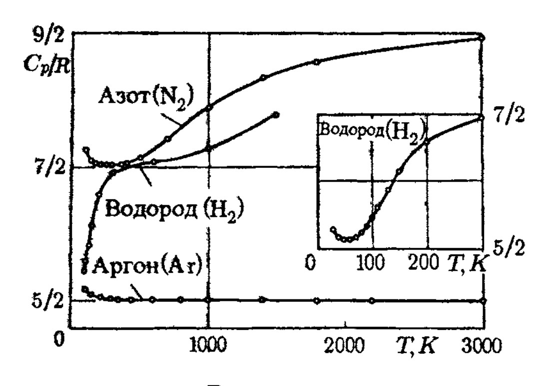


Рис. 2.13

тальные точки. На врезке дан начальный участок кривой для водорода. Даже у одноатомного аргона в температурном интервале от 100 до 200 К наблюдается заметное изменение теплоемкости. У азота лишь на участке от 200 до 400 К теплоемкость остается приблизительно постоянной и соответствующей пяти степеням свободы ($i = 5$). Затем теплоемкость монотонно растет, достигая при 3000 К значения, примерно соответствующего $i = 7$ (т. е. шести степеням свободы, из которых одна колебательная). Водород при 40–70 К ведет себя как одноатомный газ с $i = 3$. Затем число степеней свободы как бы непрерывно растет, достигает при 400 К значения, равного пяти (молекулы движутся поступательно и вращаются), и продолжает расти.

Полное согласие с экспериментом было достигнуто в квантовой теории теплоемкости газов. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением двухатомных молекул. Согласно квантовой механике энергия вращательного и коле-

бательного движений молекулы может иметь не любые, а лишь дискретные значения (т. е. значения, отличающиеся друг от друга на конечную величину). Поэтому энергия, связанная с этими видами движения, может изменяться только скачками. Для энергии поступательного движения такого ограничения не существует — она может меняться непрерывно, сколь угодно малыми порциями.

На рис. 2.14 приведена схема энергетических уровней двухатомных молекул. Цифрой *1* отмечен основной (т. е. самый низкий) колебательный уровень, цифрой *2* — первый возбужденный уровень; следующие за ним колебательные уровни не показаны. В промежутке между колебательными находятся вращательные уровни. Интервалы между уровнями (т. е. допустимыми значениями) энергии для колебательного движения много больше, чем для вращательного движения: $\Delta\varepsilon_{\text{кол}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{вр}}$.

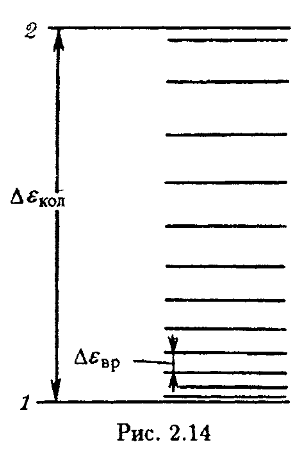


Рис. 2.14

Подавляющая часть молекул газа обладает энергией, близкой к средней энергии $\langle\varepsilon\rangle$, которая имеет значение порядка kT (см. формулу (2.34)). Если эта энергия заметно меньше, чем $\Delta\varepsilon_{\text{вр}}$, то вращательное движение возбудиться не может и двухатомные молекулы ведут себя как одноатомные (см. на рис. 2.13 значение C_p/R для водорода при 50 К). При повышении температуры и соответственно увеличении $\langle\varepsilon\rangle$ все большая часть молекул оказывается вовлеченной во вращательное движение. На рис. 2.13 этому процессу соответствует участок кривой для водорода в интервале от 50 до 400 К.

При kT порядка $\Delta\varepsilon_{\text{кол}}$ начинают возбуждаться колебания молекул. Число молекул, вовлеченных в колебательное движение, с повышением температуры растет. На рис. 2.13 этому процессу соответствует участок, начинающийся при 600 К на кривой для водорода, и участок от 300 до 3000 К на кривой для азота.

Подводя итог, можно сказать, что классическая теория теплоемкости дает удовлетворительные результаты для одноатомных молекул (это связано с тем, что поступа-

тельное движение не имеет квантовых ограничений). Для многоатомных молекул классическая теория приближенно верна лишь для отдельных температурных интервалов, причем каждому интервалу соответствует свое число степеней свободы молекул.

2.6. Распределение Максвелла

Для выяснения способа, которым можно количественно описать распределение молекул по значениям скорости, воспользуемся следующим приемом. Возьмем в воображаемом пространстве, которое мы будем называть v-пространством (пространством скоростей), прямоугольные координатные оси, по которым станем откладывать значения v_x, v_y и v_z отдельных молекул (имеются в виду компоненты скорости по осям x, y и z, взятым в обычном пространстве). Тогда скорости каждой молекулы будет соответствовать точка в этом пространстве. Из-за столкновений положения точек будут непрерывно меняться, но их плотность в каждом месте будет оставаться неизменной (напомним, что рассматривается равновесное состояние газа).

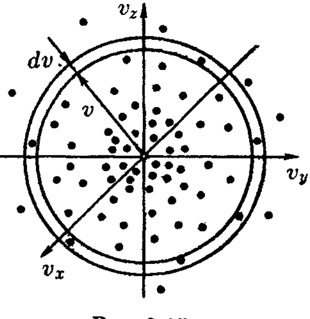


Рис. 2.15

Вследствие равнонаправленности всех движений расположение точек относительно начала координат будет сферически-симметричным, следовательно, плотность точек в v-пространстве может зависеть только от модуля скорости v (или от $\mathbf{v}^2$). Обозначим эту плотность через $Nf(v)$ (N — полное число молекул в данной массе газа). Тогда число молекул, компоненты скоростей которых лежат в пределах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$ и от v_z до $v_z + dv_z$, можно представить в виде

$$dN_{v_x,v_y,v_z} = Nf(v)\,dv_x\,dv_y\,dv_z \tag{2.40}$$

(произведение $dv_x\,dv_y\,dv_z$ дает элемент объема в v-пространстве).

Точки, изображающие скорости, значение которых заключено в пределах от v до $v + dv$, попадают в область, лежащую между сферами радиусов v и $v + dv$ (рис. 2.15).

Объем области равен $4\pi v^2\,dv$. Следовательно, число точек, находящихся в этой области, определяется выражением

$$dN_v = Nf(v)\cdot 4\pi v^2\,dv. \qquad (2.41)$$

Это выражение дает число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$. Разделив его на N, получим вероятность dP_v того, что скорость молекулы окажется в пределах от v до $v+dv$:

$$dP_v = f(v)\cdot 4\pi v^2\,dv. \qquad (2.42)$$

Из сравнения этого выражения с (2.6) заключаем, что

$$F(v) = f(v)\cdot 4\pi v^2 \qquad (2.43)$$

играет роль функции распределения молекул газа по скоростям.

Вид функции (2.43) был установлен теоретически Максвеллом в 1860 г. В изложенном ниже выводе закона распределения молекул газа по скоростям мы примерно следуем Максвеллу.

Согласно формуле (2.6) вероятность того, что компонента скорости v_x некоторой молекулы имеет значение в пределах от v_x до v_x+dv_x, может быть представлена в виде

$$dP_{v_x} = \varphi(v_x)\,dv_x, \qquad (2.44)$$

где $\varphi(v_x)$ — функция распределения. Аналогичные вероятности для двух других компонент определяются выражениями

$$dP_{v_y} = \varphi(v_y)\,dv_y, \qquad (2.45)$$

$$dP_{v_z} = \varphi(v_z)\,dv_z. \qquad (2.46)$$

В силу равноправности всех направлений движения аналитический вид функций $\varphi(v_x)$, $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$ должен быть одинаков, эти функции различаются лишь обозначением аргумента.

Максвелл предположил, что вероятность различных значений одной из компонент, например v_x, не зависит от того, каковы значения остальных двух компонент (в данном случае v_y и v_z) [7]. Это означает, что события, заключающиеся в том, что v_x некоторой молекулы находится в

[7]) Это предположение может быть строго доказано. Однако доказательство выходит за рамки нашего курса.

пределах от v_x до $v_x + dv_x$, v_y той же молекулы — в пределах от v_y до $v_y + dv_y$ и, наконец, v_z той же молекулы — в пределах от v_z до $v_z + dv_z$, являются статистически независимыми. Поэтому вероятность того, что компоненты скорости некоторой молекулы имеют значения, лежащие в пределах от v_x, v_y, v_z до $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$, равна произведению вероятностей (2.44), (2.45) и (2.46):

$$dP_{v_x,v_y,v_z} = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z \tag{2.47}$$

(см. формулу (2.4)). Вместе с тем, согласно (2.40), эта вероятность может быть представлена в виде

$$dP_{v_x,v_y,v_z} = f(v)\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \tag{2.48}$$

Сравнение выражений (2.47) и (2.48) дает

$$f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z). \tag{2.49}$$

Взяв логарифм от обеих частей этого равенства, получим

$$\ln f(v) = \ln\varphi(v_x) + \ln\varphi(v_y) + \ln\varphi(v_z).$$

Продифференцируем полученное соотношение по v_x:

$$\frac{f'(v)}{f(v)}\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)}. \tag{2.50}$$

Поскольку $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, частная производная от v по v_x равна

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}.$$

Подставив это значение производной в (2.50) и перенеся затем v_x из числителя левой части в знаменатель правой, придем к равенству

$$\frac{f'(v)}{f(v)}\frac{1}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)}\frac{1}{v_x}. \tag{2.51}$$

Правая часть этого равенства (а значит, и левая часть) не зависит от переменных v_y и v_z. Следовательно, она не может зависеть и от v_x (v_x, v_y и v_z входят в $f(v)$ симметрично; см. (2.49)). Таким образом, каждое из выражений, стояших слева и справа в (2.51), равно некоторой константе, которую мы обозначим через $-\alpha$ (впоследствии выяснится, что эта константа меньше нуля, т. е. $\alpha > 0$).

Итак,

$$\frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)}\frac{1}{v_x} = -\alpha, \quad \text{или} \quad \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} = -\alpha v_x.$$

Интегрирование дает

$$\ln \varphi(v_x) = -\frac{\alpha v_x^2}{2} + \ln A,$$

где A — константа. Отсюда

$$\varphi(v_x) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right). \tag{2.52}$$

Аналогично

$$\varphi(v_y) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_y^2}{2}\right), \quad \varphi(v_z) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_z^2}{2}\right).$$

Перемножив найденные функции, найдем, что

$$f(v) = A^3 \exp\left[-\frac{\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}\right] = A^3 \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right). \tag{2.53}$$

Из вида функций (2.52) и (2.53) следует, что постоянная α должна быть больше нуля. Если бы она была отрицательной, эти функции неограниченно возрастали бы при увеличении v.

Постоянная A определяется из условия нормировки (2.7). Согласно этому условию

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) dv_x = 1. \tag{2.54}$$

В § 2.2 отмечалось, что значения v (а значит, и v_x) не могут превысить некоторое, хотя и очень большое, но конечное значение $v_{\max}$. Вместе с тем в качестве пределов интегрирования мы взяли $-\infty$ и $+\infty$. Такое расширение пределов интегрирования не вносит ощутимой ошибки. Подынтегральная функция убывает с ростом v_x столь быстро, что при достаточно больших v_x она практически не отличается от нуля. Поэтому вклад участников интегрирования от $v_{\max}$ до ∞ и от $-v_{\max}$ до $-\infty$ является пренебрежимо малым.

Интеграл в (2.54) представляет собой интеграл Пуассона с $\beta = \alpha/2$ (см. Приложение 1, формулу (П.1)). Согласно (П.3)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha/2}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}. \tag{2.55}$$

Подставив это значение в (2 54), получим, что $A\sqrt{2\pi/\alpha} = 1$. Отсюда

$$A = \sqrt{\alpha/2\pi}. \tag{2.56}$$

Подстановка найденного значения A в (2.52) и (2.53) приводит к формулам

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right), \tag{2.57}$$

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2}\right). \tag{2.58}$$

Чтобы найти постоянную α, вычислим с помощью функции (2.57) значение $\langle v_x^2 \rangle$ и приравняем полученное выражение найденному из вычисления давления значению kT/m (см. (2.32)). В соответствии с (2.11)

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \varphi(v_x)\, dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) v_x^2\, dv_x. \tag{2.59}$$

Согласно формуле (П.4)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right) v_x^2\, dv_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{(\alpha/2)^3}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha^3}}. \tag{2.60}$$

Заменив в (2.59) интеграл его значением (2.60), найдем, что

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\alpha/2\pi} \cdot \sqrt{2\pi/\alpha^3} = 1/\alpha.$$

Сопоставление с (2.32) дает

$$\alpha = m/(kT). \tag{2.61}$$

Подстановка этого значения в формулы (2.57) и (2.58) приводит к окончательным выражениям для функций распределения:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \tag{2.62}$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \tag{2.63}$$

Напомним, что функция (2.63), будучи умноженной на N, определяет плотность точек, изображающих скорости молекул в v-пространстве. Умножив эту функцию на $dv_x\, dv_y\, dv_z$, мы найдем вероятность dP_{v_x,v_y,v_z} того, что компоненты скорости лежат в пределах от v_x, v_y, v_z до v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z. При этом не только модуль скорости, но и ее направление варьируются лишь в небольших пределах, определяемых dv_x, dv_y и dv_z. Если нас интересует вероятность только модуля скорости, независимо от направления движения молекулы, т. е. dP_v, то нужно взять функцию распределения в виде (2.43). Умножение этой функции на dv дает вероятность того, что модуль

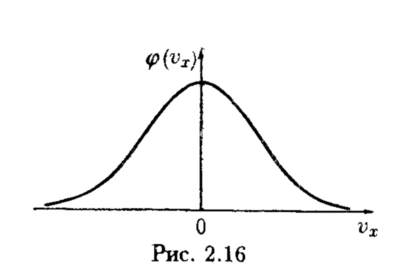


Рис. 2.16

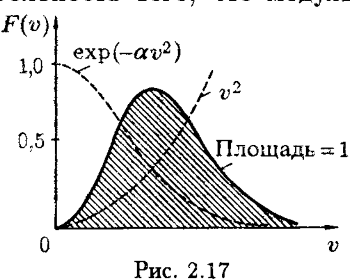


Рис. 2.17

скорости некоторой молекулы окажется (при произвольном направлении движения) в пределах от v до $v + dv$.

Согласно (2.43) и (2.63)

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2. \tag{2.64}$$

Характерным для этой функции является то обстоятельство, что в показателе экспоненты стоит взятое со знаком минус отношение кинетической энергии молекулы, отвечающей рассматриваемой скорости v, к kT, т. е. к величине, характеризующей среднюю энергию молекул газа.

График функции (2.62) изображен на рис. 2.16. Он совпадает с гауссовой кривой распределения случайной величины.

График функции (2.64) дан на рис. 2.17. Поскольку при возрастании v множитель вида $\exp(-\alpha v^2)$ убывает быстрее, чем растет множитель v^2, функция, начинаясь в нуле (из-за v^2), достигает максимума и затем асимптотически стремится к нулю. Площадь, охватываемая кривой, равна единице (ср. с (2.7)).

Найдем среднюю скорость молекул $\langle v\rangle$ (имеется в виду средняя арифметическая скорость). По аналогии с (2.9) имеем

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty vF(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot 4\pi\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^3\,dv.$$

Переход к переменной $\xi = v^2$ и интегрирование по частям приводят к следующему результату:

$$\langle v\rangle = \sqrt{8kT/\pi m}. \tag{2.65}$$

Согласно (2.11)

$$\langle v^2\rangle = \int_0^\infty v^2F(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^4\,dv. \tag{2.66}$$

В соответствии с формулой (П.6)

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^4\,dv = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{(m/2kT)^5}} = \frac{3}{8\pi^2}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{5/2}.$$

Подставив это значение интеграла в (2.66), получим для $\langle v^2\rangle$ уже известное нам значение $3kT/m$ (см. (2.31)). В этом нет ничего удивительного, так как при нахождении значения α в (2.57) мы исходили из соотношения (2.32), т. е. по существу из соотношения (2.31).

Корень квадратный из $\langle v^2\rangle$ называется *средней квадратичной скоростью*:

$$v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{3kT/m}. \tag{2.67}$$

Скорость, отвечающая максимуму $F(v)$, будет наиболее вероятной. Взяв производную от выражения (2.64) по v, опустив постоянные множители и приравняв получившееся выражение нулю, придем к уравнению

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\left(2-\frac{mv^2}{kT}\right)v=0.$$

Удовлетворяющие этому уравнению значения $v = 0$ и $v = \infty$ соответствуют минимумам $F(v)$. Значение v, обращающее в нуль выражение, стоящее в скобках, представляет собой искомую наиболее вероятную скорость $v_{\text{вер}}$:

$$v_{\text{вер}}=\sqrt{2kT/m}. \qquad (2.68)$$

Сопоставление выражений (2.68), (2.65) и (2.67) дает

$$v_{\text{вер}}:\langle v\rangle:v_{\text{ср.кв}}=\sqrt{2}:\sqrt{8/\pi}:\sqrt{3}=1:1,13:1,22.$$

Рис. 2.18 иллюстрирует это соотношение.

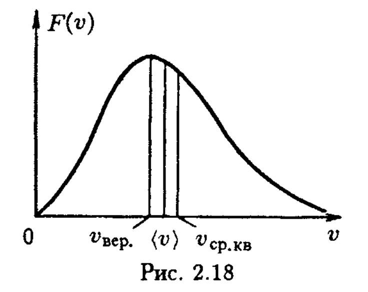


Рис. 2.18

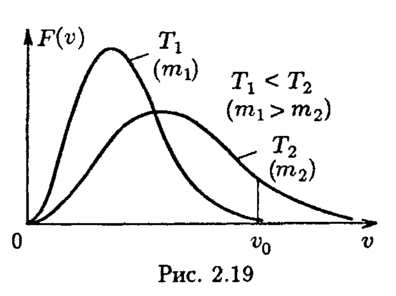


Рис. 2.19

Подставив выражение (2.68) в формулу (2.64), найдем максимальное значение функции $F(v)$:

$$F(v_{\text{вер}})=(4/e)\sqrt{m/(2\pi kT)}\sim\sqrt{m/T}. \qquad (2.69)$$

Из формул (2.68) и (2.69) следует, что при увеличении температуры (или уменьшении массы молекулы) максимум кривой смещается вправо и становится ниже, причем, как мы знаем, площадь, охватываемая кривой, остается неизменной. На рис. 2.19 сопоставлены две кривые распределения, которые можно трактовать либо как относящиеся к различным температурам T_1 и T_2 (при одинаковой m), либо как относящиеся к различным массам молекул m_1 и m_2 (при одинаковой T).

Относительное число молекул, скорость которых превышает некоторое значение v_0, определяется выражением

$$\int_{v_0}^{\infty} F(v)\, dv.$$

На графике этому интегралу соответствует лежащая справа от v_0 часть площади, ограниченная кривой. Из рисунка 2.19 видно, что относительное количество молекул, имеющих скорости, превышающие v_0, сильно растет с повышением температуры.

В табл. 2.3 приведены вычисленные с помощью функции (2.64) относительные количества молекул $\Delta N/N$ для различных интервалов скоростей. Из таблицы следует, что у 70 % всех молекул скорость отличается от наиболее вероятной не больше чем на 50 %. Скоростью, более чем в три раза превышающей $v_{\text{вер}}$, обладает в среднем только 0,04 % молекул. Скорости же, превышающие $5v_{\text{вер}}$, наблюдаются в среднем лишь у одной из 12 миллиардов молекул.

Таблица 2.3

$v/v_{\text{вер}}$	$\Delta N/N$, %	$v/v_{\text{вер}}$	$\Delta N/N$, %
0 – 0,5	8,1	2 – 3	4,6
0,5 – 1,5	70,7	> 3	0,04
1,5 – 2	16,6	> 5	$8 \cdot 10^{-9}$

Произведем оценку средней скорости молекул кислорода. Вычисления удобнее производить, заменив в (2.65) отношение k/m равным ему отношением R/M. Тогда выражение для средней скорости примет вид

$$\langle v \rangle = \sqrt{8RT/\pi M}. \tag{2.70}$$

Молекулярная масса кислорода равна 32. Следовательно, масса одного моля $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Комнатная температура равна примерно 300 К. Подставив в формулу (2.70) числовые значения входящих в нее величин, получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 300}{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}}\ \text{м/с} \approx 500\ \text{м/с}.$$

Таким образом, каждая молекула кислорода проходит за секунду путь, равный в среднем 0,5 км. Поскольку молекула претерпевает очень частые соударения с другими мо-

лекулами, этот путь состоит из большого числа коротких прямолинейных отрезков, образующих ломаную линию.

Молекулы водорода имеют массу, в 16 раз меньшую, чем молекулы кислорода, вследствие чего их скорость при той же температуре в четыре раза больше и составляет при комнатной температуре в среднем почти 2 км/с.

Если имеется смесь газов, находящихся в равновесии, то в пределах молекул каждого сорта имеет место распределение (2.64) со своим значением m. Более тяжелые молекулы будут двигаться в среднем с меньшей скоростью, чем более легкие.

Исходя из распределения молекул по скоростям

$$dN_v = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\cdot 4\pi v^2\,dv, \qquad (2.71)$$

можно найти распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного дввижения (обозначим ее буквой ε). Для этого нужно перейти от переменной v к переменной ε, равной $mv^2/2$. Произведя в (2.71) подстановку $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$ и $dv = (2m\varepsilon)^{-1/2}\,d\varepsilon$, получим

$$dN_\varepsilon = N\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)(kT)^{-3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon, \qquad (2.72)$$

где dN_ε означает число молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых заключена в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Таким образом, распределение молекул по значениям ε характеризуется функцией

$$f(\varepsilon) = A\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\sqrt{\varepsilon}, \qquad (2.73)$$

где $A = (2/\sqrt{\pi})(kT)^{-3/2}$ — нормировочный множитель.

2.7. Экспериментальная проверка закона распределения Максвелла

Первое экспериментальное определение скоростей молекул было осуществлено Штерном[8]) в 1920 г. Прибор, использованный для этой цели, состоял из двух коакси-

[8]) Отто Штерн (1888–1969) — немецкий физик.

альных цилиндров (рис. 2.20). По оси прибора была натянута платиновая нить, покрытая серебром. При нагревании нити электрическим током с ее поверхности испарялись атомы серебра. Скорости испарившихся атомов соответствовали температуре нити. Покинув нить, атомы двигались по радиальным направлениям. Внутренний цилиндр имел узкую продольную щель, через которую проходил наружу узкий пучок атомов (молекулярный пучок). Чтобы атомы серебра не отклонялись за счет соударений с молекулами воздуха, весь прибор был эвакуирован. Достигнув поверхности внешнего цилиндра, атомы серебра оседали на ней, образуя слой в виде узкой вертикальной полоски.

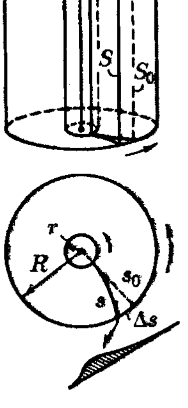


Рис. 2.20

Если привести весь прибор во вращение, след, оставляемый молекулярным пучком, сместится по поверхности внешнего цилиндра на некоторую величину Δs (см. рис. 2.20). Это произойдет потому, что за время, пока атомы серебра пролетают зазор между цилиндрами, прибор успевает повернуться на некоторый угол $\Delta\varphi$, в результате против пучка окажется другой участок наружного цилиндра, смещенный относительно первоначального следа s_0 на величину Δs, равную $R\Delta\varphi$ (R — радиус внешнего цилиндра). Рассматривая движение атомов серебра в связанной с цилиндрами вращающейся системе отсчета, смещение следа можно объяснить действием на атомы кориолисовой силы, равной $2m[\mathbf{v}\omega]$.

Расстояние Δs между первоначальной и смещенной полосками серебра можно связать с угловой скоростью вращения цилиндров ω, геометрией прибора и скоростью атомов v. Обозначив время пролета через Δt, можно написать, что

$$\Delta s = \omega R\,\Delta t. \qquad (2.74)$$

Поскольку радиус внутреннего цилиндра r мал по сравнению с радиусом внешнего цилиндра R, время полета Δt можно положить равным

$$\Delta t = \frac{R}{v}.$$

Подставив это выражение в (2.74) и разрешив получившееся уравнение относительно v, получим

$$v = \frac{\omega R^2}{\Delta s}.$$

Измерив смещение следа Δs и скорость вращения прибора, можно определить скорость атомов v. Положение, правда, осложняется тем, что вследствие распределения по скоростям атомы имеют различные скорости, и в результате смещенный слой будет размытым [9]). Исследуя профиль следа (см. рис. 2.20), можно составить примерное представление о распределении атомов серебра по скоростям.

Результаты опыта Штерна подтвердили правильность оценки средней скорости атомов, которая вытекает из распределения Максвелла. О характере самого распределения этот опыт мог дать лишь весьма приближенные сведения.

Более точно закон распределения был проверен в опыте Ламмерта (1929 г.), в котором молекулярный пучок пропускался через два вращающихся диска с радиальными щелями, смещенными относительно друг друга на некоторый угол φ (рис. 2.21). Из числа молекул, пролетевших через щель в левом диске, пролетят через правый диск только те, которые подлетят к нему в тот момент, когда на пути пучка встанет прорезь в нем. Более быстрые молекулы достигнут правого диска слишком рано, а более медленные — слишком поздно для того, чтобы пройти через щель. Таким образом, это устройство позволяет выделить из пучка молекулы, обладающие определенным значением скорости (из-за конечной ширины щелей прибор выделяет молекулы, скорости которых лежат в пределах некоторого интервала Δv). Средняя скорость выделяемых прибором молекул может быть найдена из условия, что время t_1, за которое молекулы пролетают расстояние l между дисками ($t_1 = l/v$), должно совпадать со временем t_2, за которое диски по-

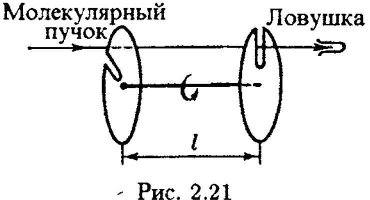


Рис. 2.21

[9]) Ширина слоя, получающегося при неподвижном приборе, определяется только геометрией прибора, в частности шириной щели, через которую выходит молекулярный пучок.

вернутся на угол φ ($t_2 = \varphi/\omega$). Приравняв оба времени, получим

$$v = \omega l/\varphi.$$

Меняя скорость вращения прибора ω (или угол между дисками φ), можно выделять из пучка молекулы, обладающие различными значениями скорости. Улавливая затем эти молекулы в течение определенного времени, можно определить их относительное количество в пучке.

Результаты опыта Ламмерта и других опытов, предпринимавшихся с той же целью, находятся в полном согласии с законом распределения, установленным теоретически Максвеллом.

Следует отметить, что распределение молекул по скоростям в пучке, вышедшем через отверстие в сосуде, несколько отличается от распределения, имеющегося в замкнутом сосуде. Так как более быстрые молекулы будут проходить через отверстие в относительно большем количестве, чем более медленные, пучок будет обогащен более быстрыми молекулами. Поскольку число молекул, пролетающих через отверстие в единицу времени, пропорционально v, распределение в пучке будет характеризоваться не функцией (2.64), а функцией

$$F_1(v) = A_1 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^3,$$

где A_1 — нормировочный множитель. Наиболее вероятная скорость в этом случае равна $v'_{\text{вер}} = \sqrt{3kT/m}$, а средняя скорость $\langle v' \rangle = \sqrt{9\pi kT/8m}$.

2.8. Распределение Больцмана

Полученная в § 1.14 барометрическая формула

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \tag{2.75}$$

(см. (1.73) дает зависимость давления от высоты над поверхностью Земли для воображаемой изотермической атмосферы. Заменим в показателе экспоненты отношение M/R равным ему отношением m/k (m — масса молекулы, k — постоянная Больцмана). Кроме того, подставим в соответствии с (1.22) вместо p выражение nkT, а вместо

p_0 — выражение n_0kT. Сократив затем обе части равенства на kT, придем к формуле

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \tag{2.76}$$

Здесь n — концентрация молекул (т. е. число их в единице объема) на высоте h, n_0 — концентрация молекул на высоте $h_0 = 0$.

Из формулы (2.76) следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от нуля, убывает, обращаясь в нуль при $T = 0$ (рис. 2.22). При абсолютном нуле все молекулы расположились бы на земной поверхности. При высоких температурах, напротив, n слабо убывает с высотой, так что молекулы оказываются распределенными по высоте почти равномерно.

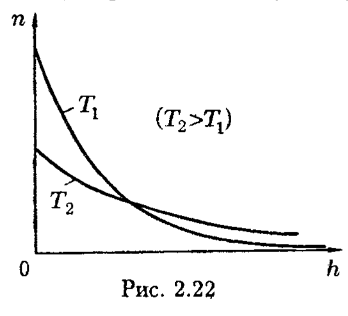


Рис. 2.22

Этот факт имеет простое физическое объяснение. Каждое конкретное распределение молекул по высоте устанавливается в результате действия двух тенденций: 1) притяжение молекул к Земле (характеризуемое силой mg) стремится расположить их на поверхности Земли; 2) тепловое движение (характеризуемое величиной kT) стремится разбросать молекулы равномерно по всем высотам. Чем больше m и меньше T, тем сильнее преобладает первая тенденция, и молекулы сгущаются у поверхности Земли. В пределе при $T = 0$ тепловое движение совсем прекращается, и под влиянием притяжения молекулы располагаются на земной поверхности. При высоких температурах превалирует тепловое движение, и плотность молекул медленно убывает с высотой.

На разной высоте молекула обладает различным запасом потенциальной энергии:

$$\varepsilon_{\text{п}} = mgh. \tag{2.77}$$

Следовательно, распределение молекул по высоте является вместе с тем и распределением их по значениям потенциальной энергии. С учетом (2.77) формулу (2.76) можно записать следующим образом:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{п}}}{kT}\right), \tag{2.78}$$

где n — плотность молекул в том месте пространства, где потенциальная энергия молекулы имеет значение $\varepsilon_п$, n_0 — плотность молекул в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна нулю.

Из (2.78) следует, что молекулы располагаются с большей плотностью там, где меньше их потенциальная энергия, и, наоборот, с меньшей плотностью — в местах, где их потенциальная энергия больше.

В соответствии с (2.78) отношение n_1 к n_2 в точках, где потенциальная энергия молекулы имеет значения $\varepsilon_{п1}$ и $\varepsilon_{п2}$, равно

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{п1} - \varepsilon_{п2}}{kT}\right). \qquad (2.79)$$

Больцман доказал, что распределение (2.78) справедливо не только в случае потенциального поля сил земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. В соответствии с этим распределение (2.78) называют *распределением Больцмана*.

В то время как закон Максвелла дает распределение частиц по значениям кинетической энергии, закон Больцмана дает распределение частиц по значениям потенциальной энергии. Для обоих распределений характерно наличие экспоненциального множителя, в показателе которого стоит отношение кинетической или соответственно потенциальной энергии одной молекулы к величине, определяющей среднюю энергию теплового движения молекулы.

Согласно формуле (2.78) число молекул, попадающих в пределы объема $dV = dx\,dy\,dz$, расположенного в точке с координатами x, y, z, равно

$$dN_{x,y,z} = n_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_п(x,y,z)}{kT}\right] dx\,dy\,dz. \qquad (2.80)$$

Мы получили еще одно выражение закона распределения Больцмана.

Распределения Максвелла и Больцмана можно объединить в один *закон Максвелла–Больцмана*, согласно которому число молекул, компоненты скорости которых лежат в пределах от v_x, v_y, v_z до $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$, а координаты — в пределах от x, y, z до $x + dx$,

$y+dy$, $z+dz$, равно

$$dN_{v_x,v_y,v_z,x,y,z}=A\exp\left(-\frac{\varepsilon_\text{п}+mv^2/2}{kT}\right)dv_xdv_ydv_zdxdydz \tag{2.81}$$

(см. (2.40), (2.63) и (2.80)). Здесь A — нормировочный множитель, равный $n_0(m/2\pi kT)^{3/2}$. Напомним, что $\varepsilon_\text{п}=\varepsilon_\text{п}(x,y,z)$ и $v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2$.

В распределении (2.81) потенциальная энергия $\varepsilon_\text{п}$ и кинетическая энергия $mv^2/2$, а следовательно, и полная энергия E могут принимать непрерывный ряд значений. Если полная энергия частицы может принимать лишь дискретный ряд значений $E_1, E_2, \ldots$, как это имеет место, например, для внутренней энергии атома, то распределение Больцмана имеет вид

$$N_i=A\exp\left(-E_i/kT\right), \tag{2.82}$$

где N_i — число частиц, находящихся в состоянии с энергией E_i, A — коэффициент пропорциональности, который должен удовлетворять условию

$$\sum N_i=A\sum\exp\left(-E_i/kT\right)=N$$

(N — полное число частиц в рассматриваемой системе). Подставив найденное из последнего соотношения значение A в формулу (2.82), получим окончательное выражение распределения Больцмана для случая дискретных значений энергии:

$$N_i=\frac{N\exp\left(-E_i/kT\right)}{\sum\limits_i\exp\left(-E_i/kT\right)}. \tag{2.83}$$

2.9. Определение Перреном постоянной Авогадро

Распределение (2.76) было положено Перреном[10] (1909 г.) в основу опытов по определению постоянной Авогадро. Взвешенные в жидкости очень мелкие твердые частицы находятся в состоянии непрестанного беспорядочного движения, называемого броуновским движением (см. § 1.1). Причина его заключается в том, что при достаточно малых размерах частиц импульсы, сообщае-

[10]) Жан Батист Перрен (1870–1942) — французский физик.

мые частице ударяющимися о нее с разных сторон молекулами, оказываются нескомпенсированными. О частицу заметных размеров ударяется одновременно большое число молекул, так что суммарный результат ударов молекул достаточно хорошо усредняется. При малых размерах частицы начинают проявляться отклонения скоростей отдельных молекул и числа ударяющихся молекул от средних значений. Если скорость или число молекул, ударяющихся о частицу с одной стороны, окажутся иными, чем для молекул, ударяющихся с другой стороны, то результирующий импульс, сообщаемый частице, будет отличен от нуля, и частица начнет двигаться в соответствующем направлении. В следующий момент результирующий импульс имеет иное направление. Следовательно, частица будет все время перемещаться беспорядочным образом.

Броуновское движение указывает на то, что достаточно малые частицы вовлекаются в совершаемое молекулами тепловое движение. Принимая участие в тепловом движении, такие частицы должны вести себя подобно гигантским молекулам, и на них должны распространяться закономерности кинетической теории, в частности закон распределения Больцмана (см. (2.76)).

Основную трудность в опытах Перрена составляло приготовление одинаковых частиц и определение их массы. Применив многократно метод центрифугирования, Перрену удалось приготовить весьма однородную эмульсию из практически одинаковых шариков гуммигута[11]) с радиусами порядка нескольких десятых долей микрометра. Эмульсия помещалась в плоскую стеклянную кювету глубиной 0,1 мм и рассматривалась с помощью микроскопа (рис. 2.23). Микроскоп имел столь малую глубину поля зрения, что в него были видны только частицы, находящиеся в горизонтальном слое толщиной примерно 1 мкм. Перемещая микроскоп в вертикальном направлении, можно было исследовать распределение броуновских частиц по высоте.

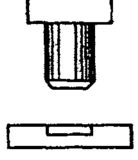


Рис. 2.23

Обозначим высоту слоя, видимого в микроскоп, над дном кюветы буквой h. Число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа, определяется формулой

$$\Delta N = n(h) S \, \Delta h,$$

[11]) Гуммигут — сгущенный млечный сок, получаемый из надрезов в коре некоторых видов деревьев, растущих в Южной Азии.

где $n(h)$ — число броуновских частиц в единице объема на высоте h, S — площадь, а Δh — глубина поля зрения микроскопа.

Применив к броуновским частицам формулу (2.76), можно написать

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{p'h}{kT}\right),$$

где n_0 — число частиц в единице объема при $h = 0$, p' — вес броуновской частицы в эмульсии, т. е. вес, взятый с учетом поправки на закон Архимеда.

Написав выражение числа частиц ΔN для двух разных высот h_1 и h_2, получаем

$$\Delta N_1 = n_0 \exp\left(-\frac{p'h_1}{kT}\right) S\,\Delta h,$$

$$\Delta N_2 = n_0 \exp\left(-\frac{p'h_2}{kT}\right) S\,\Delta h.$$

Наконец, логарифмируя отношение $\Delta N_1/\Delta N_2$, приходим к следующему выражению:

$$\ln\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{p'(h_2 - h_1)}{kT}.$$

С помощью этой формулы по измеренным p', T, $h_2 - h_1$, ΔN_1 и ΔN_2 можно определить постоянную Больцмана k. Далее, разделив газовую постоянную R на k, можно найти постоянную Авогадро N_A.

Полученное Перреном на различных эмульсиях значение N_A лежало в пределах от $6,5 \cdot 10^{23}$ до $7,2 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Определенное другими, более точными методами значение N_A равно $6,02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Таким образом, значение, полученное Перреном, находится в хорошем согласии со значениями, полученными другими методами, что доказывает применимость к броуновским частицам распределения Больцмана.

2.10. Флуктуации

В отсутствие внешних силовых полей молекулы газа, заключенного в некотором сосуде, должны, казалось бы, распределиться поровну между обеими половинами сосуда. Выясним, так ли это на самом деле.

Рассмотрим способы распределения молекул между половинами сосуда. Пусть общее число молекул равно N. В качестве характеристики состояния газа примем число молекул, находящихся в левой половине сосуда, которое мы обозначим буквой n (соответственно число молекул в правой половине сосуда будет равно $N - n$). Состояние отдельной молекулы будем характеризовать указанием на то, в какой из половин сосуда она находится. Такое описание состояния газа и состояний отдельных молекул является, конечно, далеко не полным. Однако оно достаточно для того, чтобы выяснить на этом примере характерные особенности статистического поведения любых макросистем.

Начнем со случая, когда полное число молекул равно четырем (рис. 2.24). Каждая молекула с равной вероятностью может находиться как в левой, так и в правой половине сосуда. Поэтому вероятность того, что, скажем, молекула *1* окажется в левой половине сосуда, равна 1/2. Пребывание в левой половине сосуда молекулы *1* и пребывание в той же половине сосуда молекулы *2* являются статистически независимыми событиями. Поэтому вероятность одновременного нахождения в левой части сосуда молекул *1* и *2* равна произведению вероятностей, т. е. $(1/2)^2$. продолжая эти рассуждения, получим, что вероятность одновременного нахождения в левой половине сосуда всех четырех молекул равна $(1/2)^4$.

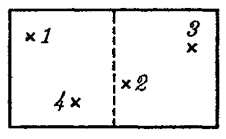


Рис. 2.24

Аналогичные рассуждения показывают, что вероятность любого размещения молекул в сосуде (скажем, такого, при котором молекулы *1* и *4* будут находиться в левой половине сосуда, а молекулы *2* и *3* — в правой), также равна $(1/2)^4$. Из сказанного следует, что вероятность всех распределений одинакова и равна $(1/2)^4$.

В табл. 2.4 приведены все мыслимые способы распределения молекул между половинами сосуда. Из таблицы видно, что состояние, характеризуемое тем, что, скажем, в левой части сосуда находится одна молекула (безразлично какая), а в правой части — три молекулы, реализуется с помощью четырех распределений. Следовательно, вероятность этого состояния равна 4/16. Состояние, при котором в обеих частях сосуда находится одинаковое число молекул, реализуется с помощью шести распределений. Соответственно его вероятность равна 6/16.

Согласно табл. 2.4 в случае четырех молекул имеется большая вероятность (равная 1/8) того, что все молекулы соберутся в одной из половин сосуда (левой или правой). Однако с увеличением числа молекул положение существенно меняется.

Таблица 2.4

Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния (Ω)
число молекул слева	число молекул справа	номера молекул, находящихся слева	номера молекул, находящихся справа	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
		Всего состояний		$2^4 = 16$

Найдем число способов, посредством которых может быть осуществлено состояние, характеризуемое тем, что в левой половине сосуда окажется n молекул из общего числа их N, а в правой половине — $(N - n)$ молекул. Для этого пронумеруем молекулы, приписав им номера от 1 до N. Затем станем отбирать по одной молекуле и помещать их в левую половину сосуда. Первую молекулу можно выбрать N способами, вторую — $(N-1)$ способом, третью — $(N-2)$ способами, наконец, n-ю молекулу можно выбрать $(N - n + 1)$ способом. Оставшиеся $(N - n)$ молекул поместим в правую половину сосуда.

Из сказанного следует, что число z способов, с помощью которых можно отобрать случайным образом из общего числа N молекул n молекул для левой половины сосуда, равно

$$z = N(N-1)(N-2)\ldots(N-n+1).$$

Домножив и разделив это число на $(N-n)!$, получим выражение

$$z = \frac{N!}{(N-n)!}. \tag{2.84}$$

Однако не все z способов приводят к отличающимся друг от друга распределениям. Отдельные распределения различаются только совокупностью номеров молекул, отобранных для каждой из половин сосуда, но не последовательностью, в которой эти молекулы отбирались. Например, при $N=3$ и $n=2$ получаются выборки

$$\begin{matrix} 1-2 & 2-1 & 3-1 \\ 1-3 & 2-3 & 3-2 \end{matrix}$$

Из них выборки $1-2$ и $2-1$ отвечают одному и тому же распределению (в левой половине 1-я и 2-я молекулы, в правой — 3-я). То же самое относится к выборкам $1-3$ и $3-1$, а также $2-3$ и $3-2$. Таким образом, выборки, различающиеся только перестановкой n номеров молекул, отобранных для левой половины сосуда (таких выборок $n!$), соответствуют одному и тому же распределению. Следовательно, чтобы получить Z распределений, с помощью которых может быть осуществлено состояние $(n, N-n)$, нужно разделить число (2.84) на $n!$. В результате для числа распределений получается выражение

$$Z(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \tag{2.85}$$

Легко убедиться в том, что $Z(2,4-2)=6$, а $Z(1,4-1)=4$ (см. табл. 2.4).

В табл. 2.5 приведены значения Z, вычисленные по формуле (2.85) для случая $N=24$. Полное число способов распределения 24 молекул между двумя половинами сосуда равно $2^{24} = 16\,777\,216$, и только в двух случаях все молекулы оказываются сосредоточенными в одной из половин сосуда. Вероятность такого события равна примерно 10^{-7}. В четырех кубических сантиметрах воздуха

содержится около 10^{20} молекул. Вероятность того, что все эти молекулы соберутся в одной из половин сосуда, равна $2/2^{10^{20}}$, что составляет приблизительно $10^{-3\cdot 10^{19}}$. Эта вероятность настолько мала, что практически ее можно считать равной нулю.

Таблица 2.5

Число молекул		Z	Вероятность
слева	справа		
0	24	1	$6\cdot 10^{-7}$
1	23	24	$1,4\cdot 10^{-6}$
2	22	276	$1,6\cdot 10^{-5}$
3	21	2 024	$1,2\cdot 10^{-4}$
4	20	10 626	$6,3\cdot 10^{-4}$
5	19	42 504	$2,5\cdot 10^{-3}$
6	18	134 596	$8\cdot 10^{-3}$
7	17	346 104	$2\cdot 10^{-2}$
8	16	735 471	$4,4\cdot 10^{-2}$
9	15	1 307 504	$7,8\cdot 10^{-2}$
10	14	1 961 256	0,117
11	13	2 496 144	0,149
12	12	2 704 156	0,161
13	11	2 496 144	0,149
...	...	...	...
23	1	24	$1,4\cdot 10^{-6}$
24	0	1	$6\cdot 10^{-7}$
Всего $2^{64} = 16\,777\,216$ способов			

На рис. 2.25 изображен график, показывающий, как изменяется число молекул в одной из половин сосуда с течением времени. Это число колеблется около среднего значения $N/2$.

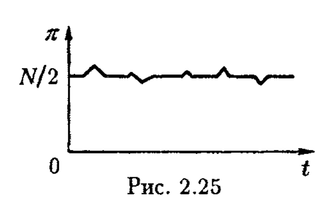


Рис. 2.25

Случайные отклонения значений какой-либо физической величины x от ее среднего значения $\langle x\rangle$ называются **флуктуациями** этой величины. Обозначив флуктуацию через Δx, получим

$$\Delta x = x - \langle x\rangle. \qquad (2.86)$$

Среднее арифметическое величины Δx равно нулю. Действительно,

$$\langle \Delta x \rangle = \langle (x - \langle x \rangle) \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0.$$

Поэтому в качестве характеристики флуктуаций берут **среднюю квадратичную флуктуацию**, равную

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}. \tag{2.87}$$

Более показательна относительная флуктуация величины x, которая определяется отношением

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle}. \tag{2.88}$$

В статистической физике доказывается, что относительная флуктуация аддитивной величины (т. е. такой величины, значение которой для тела равно сумме значений для отдельных его частей) обратно пропорциональна корню квадратному из числа N образующих тело молекул:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2.89}$$

Вычислим на основании данных табл. 2.4 относительную флуктуацию числа молекул в левой половине сосуда. Вычисления будем производить по формуле (2.5). В табл. 2.6 приведены значения флуктуаций и их вероятности P. В соответствии с этими данными

$$\langle (n - N/2)^2 \rangle = (-2)^2 \cdot 1/16 + (-1)^2 \cdot 4/16 +$$
$$+ (0)^2 \cdot 6/16 + (+1)^2 \cdot 4/16 + (+2)^2 \cdot 1/16 = 1.$$

Следовательно, средняя квадратичная флуктуация равна $\sqrt{1} = 1$, а относительная флуктуация равна 1/2 (среднее значение n равно 2). Аналогичные вычисления, произведенные с помощью данных табл. 2.5, дают для средней квадратичной флуктуации значение 2,45, а для относительной флуктуации — значение 0,204. Легко убедиться

Таблица 2.6

$n - N/2$	P
−2	1/16
−1	4/16
0	6/16
+1	4/16
+2	1/16

в том, что

$$0,5 : 0,204 = \sqrt{24 : 4}. \qquad (2.90)$$

Это соотношение согласуется с формулой (2.89).

Из табл. 2.5 следует, что отклонения от среднего числа молекул (равного 12) не более чем на две молекулы осуществляются с вероятностью, равной 0,7, а отклонения не более чем на три молекулы — с вероятностью, равной 0,85. Если бы число молекул могло быть дробным, мы могли бы сказать, что большую часть времени газ находится в таких состояниях, в которых отклонения числа молекул от среднего не превышают среднюю квадратичную флуктуацию, т. е. 2,45.

Составив пропорцию, аналогичную (2.90), для $N = 4$ и $N = 10^{20}$, получим относительную флуктуацию (о. ф.) числа молекул в левой половине сосуда для случая $N = 10^{20}$. Эта пропорция имеет вид

$$0,5 : \text{о. ф.} = \sqrt{10^{20} : 4},$$

откуда о. ф. $= 10^{-10}$. Полученный результат означает, что число молекул в одной из половин сосуда претерпевает изменения, в основном не превышающие единицу десятой значащей цифры.

Мы рассмотрели флуктуации числа молекул в одной из половин сосуда. Другие макроскопические характеристики, такие, как давление, плотность газа в разных точках пространства и т. д., также испытывают флуктуации, т. е. отклонения от средних значений.

Равновесным является такое состояние системы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Ясно, что отсутствие такой тенденции будет сильнее всего выражено у наиболее вероятного из всех состояний, мыслимых для данной системы.

Система, находящаяся в равновесном состоянии, время от времени самопроизвольно отклоняется от равновесия. Однако эти отклонения являются незначительными и кратковременными. Подавляющую часть времени система проводит в равновесном состоянии, характеризуемом максимальной вероятностью.

Статистическая физика вскрывает природу необратимых процессов. Предположим, что вначале газ находился в левой половине сосуда, которая отделялась перегородкой от правой пустой половины. Если убрать перегородку, газ самопроизвольно распространится на весь сосуд. Этот

процесс будет необратимым, так как вероятность того, что в результате теплового движения все молекулы соберутся в одной из половин сосуда, как мы видели, практически равна нулю. Следовательно, сам по себе, без воздействия извне, газ не сможет снова сосредоточиться в левой половине сосуда.

Таким образом, процесс распространения газа на весь сосуд оказывается необратимым вследствие того, что обратный ему процесс маловероятен. Этот вывод может быть распространен и на другие процессы. Всякий необратимый процесс — это такой процесс, обратный которому крайне маловероятен.

2.11. Энтропия

В изолированной термодинамической системе, казалось бы, возможны любые процессы, в ходе которых сохраняется внутренняя энергия системы. Однако это не так. Дело в том, что различные состояния, отвечающие одной и той же энергии, обладают разной вероятностью. Естественно, что изолированная система будет самопроизвольно переходить из менее вероятных в более вероятные состояния либо пребывать преимущественно в состоянии, вероятность которого максимальна.

Пусть, например, изолированная система состоит из двух тел, температура которых в начальный момент неодинакова. В такой системе будет протекать процесс теплопередачи, приводящий к выравниванию температуры. После того как температура обоих тел станет одинаковой, система будет оставаться в таком состоянии неограниченно долго. В изолированной системе невозможен процесс, в результате которого температура одного из одинаково нагретых тел стала бы больше или меньше другого.

В качестве второго примера можно привести рассмотренный в предыдущем параграфе процесс распространения газа на весь сосуд. Обратный процесс, в результате которого газ самопроизвольно собрался бы в одной из половин сосуда, невозможен. Это обусловлено тем, что вероятность состояния, при котором молекулы газа распределены поровну между обеими половинами сосуда, очень велика, а вероятность состояния, при котором все молекулы газа находились бы в одной из половин сосуда, практически равна нулю.

Из сказанного выше следует, что для того чтобы определить, какие процессы могут протекать в изолированной

термодинамической системе, нужно знать вероятность различных состояний этой системы. Величина, которая служит для характеристики вероятности состояний, получила название энтропии. Эта величина является, подобно внутренней энергии, функцией состояния системы. Чтобы дать определение энтропии, нужно ввести понятия микро- и макросостояний термодинамической системы.

В идеале самым детальным описанием состояния системы было бы задание координат и импульсов (или скоростей) всех частиц, из которых образована система. Однако абсолютно точное одновременное определение координат и импульсов частиц невозможно в силу принципа неопределенности, согласно которому произведение неопределенностей координаты и соответствующей компоненты импульса не может быть меньше величины порядка постоянной Планка h (см. формулу (6.78) в кн. 1):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \approx h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \approx h. \tag{2.91}$$

Таким образом, самое детальное описание состояния системы может заключаться в том, чтобы задать координаты и импульсы частиц с допусками, определяемыми соотношениями (2.91). С этой целью в дополнение к обычному пространству, в котором задаются координаты x, y, z, введем p-пространство (пространство импульсов), по осям которого будем откладывать значения компонент импульса p_x, p_y, p_z (ср. с пространством скоростей, введенным в § 2.6). Пространство координат разобьем на одинаковые кубические ячейки объема $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z$, а пространство импульсов — на одинаковые кубические ячейки объема $\Delta p_x\, \Delta p_y\, \Delta p_z$ (числовое значение, например, Δx предполагается того же порядка, что и числовое значение Δp_x). Размеры ячеек выберем так, чтобы произведение объема ячейки одного пространства на объем ячейки другого пространства, т. е. выражение $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z\, \Delta p_x\, \Delta p_y\, \Delta p_z$ было равно h^3. Тогда в соответствии с (2.91) наиболее точное задание состояния частицы заключается в указании ячеек обоих пространств (по одной ячейке в каждом пространстве), соответствующих данной частице.

Указание ячеек обоих пространств, соответствующих всем частицам, образующим систему, представляет собой самое точное возможное описание термординамической системы. Столь детально охарактеризованное состояние системы называется микросостоянием.

Состояние термодинамической системы может быть также задано с помощью макроскопических (т. е. характеризующих все тело в целом) параметров: объема, давления, температуры и т. д. Охарактеризованное таким способом состояние называется макросостоянием

Если система находится в равновесии, то параметры будут постоянными, а макросостояние — не изменяющимся. Вместе с тем частицы, образующие систему, все время перемещаются и изменяют свой импульс в результате соударений. В соответствии с этим микросостояние системы все время изменяется. Отсюда следует, что всякое макросостояние осуществляется различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние системы. Число различных микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние, называется статистическим весом макросостояния. Мы будем обозначать его буквой Ω.

Статистический вес обычно выражается огромными числами. Так, например, для одного моля кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре

$$\Omega = 10^{6{,}5\cdot 10^{24}}$$

Представить себе это число совершенно невозможно.

В основе статистической физики лежит предположение о том, что все микросостояния данной термодинамической системы равновероятны. Отсюда следует, что вероятность макросостояния пропорциональна его статистическому весу. Утверждение о равновероятности всех микросостояний носит название эргодической гипотезы.

Таким образом, вероятность макросостояния (в дальнейшем мы будем называть его просто состоянием) пропорциональна его статистическому весу Ω. Поэтому в качестве величины, определяющей вероятность состояния, можно было бы взять сам статистический вес. Однако это неудобно по следующим причинам. Во-первых, как мы видели, статистический вес выражается огромными числами, работать с которыми было бы чрезвычайно затруднительно. Во-вторых, что важнее, статистический вес не обладает свойством аддитивности. Чтобы убедиться в этом, разобъем данную систему на две практически не взаимодействующие подсистемы. Предположим, что эти подсистемы находятся в состояниях со статистическими весами Ω_1 и Ω_2. Каждое из Ω_1 микросостояний первой подсистемы может реализовываться совместно с каждым из

Ω_2 микросостояний второй подсистемы. Всего возможно $\Omega_1\Omega_2$ различных комбинаций микросостояний подсистем, каждая из которых является микросостоянием системы. Следовательно, статистический вес состояния системы равен

$$\Omega = \Omega_1\Omega_2. \qquad (2.92)$$

Отсюда следует, что статистический вес не является аддитивной величиной — Ω не равен сумме Ω_1 и Ω_2.

Взяв логарифм от обеих частей равенства (2.92), получим соотношение

$$\ln\Omega = \ln\Omega_1 + \ln\Omega_2, \qquad (2.93)$$

из которого вытекает, что логарифм статистического веса — аддитивная величина. Иметь дело с аддитивными величинами много проще и удобнее. В связи с этим в качестве характеристики вероятности состояния системы принимается величина

$$\sigma = \ln\Omega, \qquad (2.94)$$

называемая энтропией системы. Определенная так энтропия используется в теоретической физике, где обычно не приходится иметь дело с числовыми значениями величин. Ниже мы дадим немного отличное определение энтропии, применяемое в экспериментальных работах.

Энтропия, как уже отмечалось, является функцией состояния термодинамической системы. Следовательно, она может быть представлена в виде функции параметров состояния, таких как p, V, T и т. п. Методами статистической физики можно доказать (см. ниже), что из определения (2.94) вытекает следующее соотношение:

$$d\sigma = \frac{d'Q}{kT}. \qquad (2.95)$$

Здесь $d\sigma$ — приращение энтропии, обусловленное получением системой в ходе обратимого процесса количества теплоты $d'Q$ (напомним, что $d'Q$ — алгебраическая величина), k — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура системы. Подчеркнем, что формула справедлива только для обратимых процессов.

Чтобы избавиться в формуле (2.95) от постоянной Больцмана k, а заодно сделать числовые значения энтропии более удобными, в экспериментальной (а иногда и в

теоретической) физике от величины σ переходят к величине $S = k\sigma$, которая также называется энтропией. В соответствии с (2.94)

$$S = k \ln \Omega. \tag{2.96}$$

Определенная таким образом энтропия измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Выше было приведено числовое значение Ω для одного моля кислорода при комнатной температуре и атмосферном давлении. Этому значению соответствуют

$$\sigma = 1,5 \cdot 10^{25} \text{ и } S = 200\text{Дж/К}.$$

В дальнейшем мы будем пользоваться энтропией S, определяемой формулой (2.96). Соотношение (2.95) применительно к S имеет вид

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad \text{(обратимый процесс).} \tag{2.97}$$

Это соотношение лежит в основе термодинамических применений энтропии.

Из соотношения (2.97) следует, что энтропию можно определить как функцию состояния, приращение которой в ходе обратимого процесса равно отношению элементарного количества полученной системой теплоты к термодинамической температуре системы.

Из определения S как величины, характеризующей вероятность состояния термодинамической системы, вытекают следующие свойства энтропии.

1. В ходе необратимого процесса энтропия изолированной системы возрастает Действительно, изолированная (т. е. предоставленная самой себе) система переходит из менее вероятных состояний в более вероятные, что сопровождается увеличением статистического веса, а следовательно, и функции (2.96).

2. Энтропия изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Подчеркнем не абсолютно строгий характер высказанных утверждений. Например, энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, претерпевает незначительные кратковременные отрицательные флуктуации. Однако эти флуктуации столь малы, что практически энтропию можно считать постоянной и равной максимальному значению.

Утверждение о том, что энтропия изолированной термодинамической системы может только возрастать либо

по достижении максимального значения оставаться постоянной (иными словами, не может убывать), носит название **закона возрастания энтропии** или **второго начала термодинамики**.

В случае изолированной системы $d'Q = 0$. Из формулы (2.97), справедливой только для обратимых процессов, вытекает, что в этом случае $dS = 0$, а следовательно, $S = \text{const}$. Таким образом, в ходе обратимого процесса, протекающего в изолированной системе, энтропия остается постоянной.

Протекание в изолированной системе (т. е. при $d'Q = 0$) необратимого процесса сопровождается ростом энтропии. Поэтому

$$dS > 0. \tag{2.98}$$

Если системе сообщается количество теплоты $d'Q$ в ходе необратимого процесса, то энтропия получает, кроме приращения $d'Q/T$ (знак которого совпадает со знаком $d'Q$), положительное приращение, обусловленное необратимостью процесса. В итоге

$$dS > \frac{d'Q}{T} \quad \text{(необратимый процесс).} \tag{2.99}$$

Под T в этой формуле подразумевается температура теплового резервуара, от которого данная система получает количество теплоты $d'Q$. Температура системы при необратимом процессе может не иметь определенного значения, потому что состояния системы не являются равновесными. При $d'Q = 0$ формула (2.99) переходит в неравенство (2.98).

Из формулы (2.99) следует, что при протекании необратимого процесса в системе, отдающей теплоту внешней среде (при $d'Q < 0$), энтропия может не только возрастать, но и убывать. Это будет иметь место в том случае, когда $|d'Q/T|$ больше той доли приращения энтропии, которая обусловлена необратимостью процесса.

Формулы (2.97) и (2.99) можно объединить в одну формулу

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}, \tag{2.100}$$

в которой знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым процессам.

Отметим, что при протекании обратимого процесса в неизолированной системе энтропия может как возрастать (если $d'Q > 0$), так и убывать (если $d'Q < 0$).

Состояние, осуществляемое небольшим числом способов, называется упорядоченным или неслучайным. Состояние, осуществляемое многими способами, называется беспорядочным или случайным. Следовательно, энтропия является мерой степени беспорядка в системе. Это обстоятельство поясняет смысл соотношения (2.97). Сообщение системе теплоты приводит к усилению хаотического движения молекул и, следовательно, увеличивает степень беспорядка в системе. Чем выше температура, т. е. чем больше внутренняя энергия системы, тем меньшим оказывается относительное возрастание беспорядка, обусловленного сообщением системе данного количества теплоты $d'Q$ (тем меньше dS, соответствующее данному $d'Q$).

При абсолютном нуле температуры всякое тело, как правило[12]), находится в состоянии, статистический вес которого равен единице. Согласно формуле (2.96) энтропия в этом случае равна нулю. Отсюда следует, что *энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры*:

$$\lim_{T \to 0} S = 0. \tag{2.101}$$

Это утверждение называют теоремой Нернста[13]) или третьим началом термодинамики.

Покажем[14]), как, исходя из определения (2.96), можно прийти к соотношению (2.97). Рассмотрим находящийся в равновесном состоянии одноатомный идеальный газ, заключенный в сосуде объема V. Внешние силовые поля будем считать отсутствующими. Число молекул газа равно N, температура газа равна T.

Макросостояние газа характеризуется значениями параметров V и T, микросостояние определяется заданием координат и скоростей всех N молекул. Распределение молекул по координатам и распределение по скоростям являются независимыми. Поэтому статистический вес Ω макросостояния можно представить в виде произведения

[12]) Из этого правила бывают исключения, которых мы касаться не будем.

[13]) Вальтер Нернст (1864–1941) — немецкий физико-химик.

[14]) Излагаемый ниже вывод принадлежит Н.Б. Нарожному.

множителя $\Omega_{\text{пр}}$, определяющего число различных размещений молекул в пространстве, и множителя $\Omega_{\text{ск}}$, определяющего число различных распределений молекул по скоростям:

$$\Omega = \Omega_{\text{пр}} \cdot \Omega_{\text{ск}}. \qquad (2.102)$$

Действительно, каждое из $\Omega_{\text{пр}}$ распределений в пространстве может реализоваться совместно с любым из $\Omega_{\text{ск}}$ распределений по скоростям. Отсюда вытекает формула (2.102).

Таким образом, в рассматриваемом случае выражение для энтропии имеет вид

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_{\text{пр}} + k \ln \Omega_{\text{ск}}. \qquad (2.103)$$

Из этой формулы следует, что нахождение энтропии идеального газа сводится к нахождению чисел $\Omega_{\text{пр}}$ и $\Omega_{\text{ск}}$. Выяснив, как эти числа зависят от параметров газа V и T, мы найдем энтропию как функцию данных параметров.

Чтобы определить число $\Omega_{\text{пр}}$, разобъем объем V, занимаемый газом, на одинаковые кубические ячейки. Объем ячейки ΔV выберем так, чтобы число ячеек

$$r = V/\Delta V \qquad (2.104)$$

было много меньше числа молекул N $(r \ll N)$. Тогда в каждую ячейку будет попадать в среднем много молекул. Ниже мы увидим, что размер ячеек (кроме условия $r \ll N$) не оказывает существенного влияния на выражение для энтропии.

Рассмотрим макросостояние, характеризуемое тем, что в 1-й ячейке находится n_1 молекул, во 2-й ячейке — n_2 молекул, ..., в r-й ячейке — n_r молекул $(\sum n_i = N)$. Найдем число способов (т. е. число микросостояний), которыми может быть реализовано такое макросостояние. Для этого зафиксируем внутри ячеек «места», в которые мы будем «помещать» молекулы, осуществляя их распределение по ячейкам (на рис. 2.26 эти места обозначены точками).

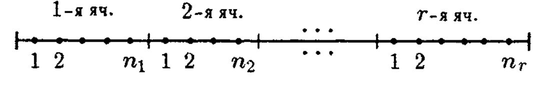


Рис. 2.26

Молекулы могут быть размещены по обозначенным на рис. 2.26 местам $N!$ способами($N!$ — число перестановок

N молекул по N местам). Однако перестановки, при которых изменяется только порядок размещения молекул по n_1 местам 1-й ячейки (таких перестановок $n_1!$) либо размещения молекул по n_2 местам 2-й ячейки (таких перестановок $n_2!$) и т. д., не приводят к новому микросостоянию. Напомним, что отдельные микросостояния различаются только номерами молекул, попадающих в различные ячейки. Зафиксируем номера n_1 молекул, которые находятся в 1-й ячейке. Каждому из возможных распределений остальных молекул по другим ячейкам соответствует $n_1!$ различных размещений молекул в 1-й ячейке. Поэтому, разделив полное число перестановок $N!$ на $n_1!$, мы исключим из рассмотрения те перестановки, которые различаются лишь способом размещения молекул в 1-й ячейке. Разделив затем $N!/n_1!$ на $n_2!$, мы исключим из рассмотрения те перестановки, которые различаются лишь способом размещения молекул во 2-й ячейке. Продолжая этот процесс, придем к выражению

$$\Omega_{\text{пр}} = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_r!}, \tag{2.105}$$

которое дает число распределений молекул по ячейкам, отличающихся лишь номерами молекул, находящихся в разных ячейках (ср. с (2.85)). Это число представляет собой «пространственную» часть статистического веса.

Поскольку по предположению внешнее силовое поле отсутствует, в равновесном состоянии молекулы распределяются по объему с постоянной плотностью. Следовательно, числа n_1, n_2, ..., n_r оказываются в среднем одинаковыми и равными $n = N/r$ (напомним, что r — число ячеек). Таким образом, для равновесного состояния «пространственная» часть статистического веса равна

$$\Omega_{\text{пр}} = \frac{N!}{(n!)^r}.$$

Логарифмирование дает

$$\ln \Omega_{\text{пр}} = \ln N! - r \ln n!. \tag{2.106}$$

Согласно формуле Стирлинга [15]) (см. Приложение 2)

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \tag{2.107}$$

[15]) Джеймс Стирлинг (1692–1770) — шотландский математик.

Воспользовавшись этой формулой, преобразуем (2.106) следующим образом:

$$\ln \Omega_{\text{пр}} \approx N \ln N - N - r(n \ln n - n) = N \ln N - N \ln n = N \ln (N/n)$$

(мы учли, что $rn = N$). Отношение N/n равно $V/\Delta V$. Следовательно,

$$\ln \Omega_{\text{пр}} = N \ln (V/\Delta V) = N \ln V - N \ln \Delta V. \qquad (2.108)$$

Перейдем к нахождению $\Omega_{\text{ск}}$. Введем пространство, по осям которого откладываются компоненты скоростей молекул (пространство скоростей). Разобъем это пространство на одинаковые кубические ячейки объемом $\Delta\Lambda$. Ниже выяснится, что значение $\Delta\Lambda$, как и значение ΔV, не существенно; важно лишь, чтобы объем $\Delta\Lambda$ был достаточно велик для того, чтобы в него «попадало» много молекул.

В равновесном состоянии плотность ρ точек, изображающих скорости молекул, определяется функцией распределения Максвелла (см. (2.40), (2.53) и (2.63)):

$$\rho = N f(v_x, v_y, v_z) = N A^3 \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Обозначив скорость, отвечающую i-й ячейке, через $\mathbf{v}_i$, получим для «плотности молекул» в i-й ячейке значение

$$\rho_i = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right).$$

Наконец, умножив плотность ρ_i на объем ячейки $\Delta\Lambda$, получим число молекул n_i, попадающих в i-ю ячейку:

$$n_i = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) \Delta\Lambda. \qquad (2.109)$$

По аналогии с (2.105) заключаем, что число способов, с помощью которых можно распределить молекулы по ячейкам при заданных числах n_i, равно

$$\Omega_{\text{ск}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \ldots n_i!}. \qquad (2.110)$$

В отличие от (2.105) число ячеек теперь бесконечно велико. Однако для ячеек, достаточно удаленных от начала координат, числа n_i практически равны нулю. Логарифмирование выражения (2.110) дает

$$\ln \Omega_{\text{ск}} = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

Применив формулу (2.107), получим

$$\ln \Omega_{\text{ск}} \approx N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \tag{2.111}$$

$(\sum n_i = N)$. Согласно (2.109)

$$\ln n_i = \ln N + \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k} - \frac{3}{2} \ln T - \frac{mv_i^2}{2kT}.$$

Подстановка этого выражения в (2.111) приводит к формуле

$$\ln \Omega_{\text{ск}} = N \ln N - \left(\ln N + \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k} - \frac{3}{2} \ln T \right) \sum_i n_i + \frac{1}{kT} \sum_i n_i \frac{mv_i^2}{2}. \tag{2.112}$$

Выражение

$$\sum n_i \frac{mv_i^2}{2}$$

эквивалентно

$$N \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = N \cdot \frac{3}{2} kT,$$

сумма $\sum n_i$ равна N. Учтя это, перепишем (2.112) следующим образом:

$$\ln \Omega_{\text{ск}} = N \ln N - N \ln N - N \ln \Delta\Lambda - \frac{3}{2} N \ln \frac{m}{2\pi k} + \frac{3}{2} N \ln T + \frac{1}{kT} N \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} N \ln T - N \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} N \left[1 - \ln \frac{m}{2\pi k} \right] = \frac{3}{2} N \ln T - N \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} N\alpha. \tag{2.113}$$

Здесь через α обозначено стоящее в квадратных скобках выражение, не содержащее параметров состояния газа.

Положив в (2.108) и (2.113) N равным постоянной Авогадро $N_\text{А}$ и подставив затем эти выражения в (2.103), придем к формуле для энтропии одного моля одноатомного идеального газа:

$$S_\text{м} = kN_\text{А} \ln V - kN_\text{А} \ln \Delta V + \frac{3}{2} kN_\text{А} \ln T - \\ - kN_\text{А} \ln \Delta\Lambda + \frac{3}{2} kN_\text{А} \alpha.$$

Произведение $kN_\text{А}$ равно газовой постоянной R. Следовательно,

$$S_\text{м} = R \ln V + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln (\Delta V \cdot \Delta\Lambda) + \frac{3}{2} R\alpha.$$

Введя обозначение

$$S_0 = -R \ln (\Delta V \cdot \Delta\Lambda) + \frac{3}{2} R\alpha \tag{2.114}$$

и учтя, что $(3/2)R$ есть молярная теплоемкость одноатомного газа при постоянном объеме C_V, придем к окончательной формуле:

$$S_\text{м} = R \ln V + C_V \ln T + S_0. \tag{2.115}$$

Эта формула определяет молярную энтропию одноатомного[16]) идеального газа как функцию параметров состояния V и T. Воспользовавшись уравнением состояния, можно перейти к выражению для энтропии через другие параметры, например через V и p.

Из (2.114) видно, что выбор размеров ячеек ΔV и $\Delta\Lambda$ влияет лишь на значение аддитивной константы S_0, с точностью до которой определяется энтропия формулой (2.115).

При сообщении газу теплоты $d'Q$ изменяются либо T (при постоянном V), либо V (при постоянной T), либо оба параметра T и V. Соответственно изменяется также и энтропия. Чтобы связать это изменение с $d'Q$, возьмем дифференциал выражения (2.115) и умножим его на T. В результате получим

$$T\, dS_\text{м} = \frac{RT}{V_\text{м}}\, dV_\text{м} + C_V\, dT$$

[16]) В § 3.4 будет показано, что формула (2.115) справедлива и для идеального газа с многоатомными молекулами.

(чтобы подчеркнуть, что имеется в виду моль газа, мы поставили при V индекс «м»).

Слагаемое $C_V\,dT$ дает приращение внутренней энергии газа $dU_м$. Полагая процесс сообщения $d'Q$ обратимым, можно представить слагаемое $(RT/V_м)\,dV_м$ в виде

$$p\,dV_м = d'A.$$

Таким образом, мы приходим к соотношению

$$T\,dS_м = p\,dV_м + dU_м.$$

В силу аддитивности S, V и U аналогичное соотношение имеет место для произвольной массы газа:

$$T\,dS = p\,dV + dU = d'A + dU.$$

Согласно первому началу термодинамики правая часть этого равенства есть $d'Q$. Следовательно,

$$T\,dS = d'Q.$$

Отсюда

$$dS_{о.и.г} = \frac{d'Q}{T} \quad \text{(обратимый процесс)} \qquad (2.116)$$

(индекс «о.и.г» означает одноатомный идеальный газ).

Мы получили формулу (2.116), рассматривая одноатомный идеальный газ. Однако ее легко распространить на любую термодинамическую систему. Допустим, что имеется находящаяся в равновесном состоянии изолированная система, в состав которой, наряду с одноатомным идеальным газом, входят другие тела, совокупность которых мы назовем подсистемой. Все части системы имеют одинаковую температуру (иначе состояние системы не будет равновесным). Вследствие аддитивности энтропию системы $S_{сист}$ можно представить в виде

$$S_{сист} = S_{подсист} + S_{о.и.г},$$

где $S_{подсист}$ — энтропия подсистемы, а $S_{о.и.г}$ — энтропия одноатомного идеального газа. Пусть температура газа претерпела бесконечно малую флуктуацию dT. Вследствие этого газ получит от подсистемы количество теплоты $d'Q_{о.и.г}$. Подсистема получит при этом теплоту

$$d'Q_{подсист} = -d'Q_{о.и.г}$$

В силу малости dT этот процесс можно считать обратимым. Следовательно, энтропия газа получит приращение

$$dS_{\text{о.и.г}} = \frac{d'Q_{\text{о.и.г}}}{T}.$$

При протекании в изолированной системе обратимого процесса энтропия системы остается постоянной. Отсюда вытекает, что

$$dS_{\text{сист}} = dS_{\text{подсист}} + dS_{\text{о.и.г}} = 0.$$

Учтя значение $dS_{\text{о.и.г}}$, получим для приращения энтропии подсистемы выражение

$$dS_{\text{подсист}} = -dS_{\text{о.и.г}} = -\frac{d'Q_{\text{о.и.г}}}{T} = \frac{d'Q_{\text{подсист}}}{T}.$$

Таким образом, и для совокупности произвольных тел оказывается справедливой формула

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad \text{(обратимый процесс)}. \qquad (2.117)$$

Здесь $d'Q$ — количество полученной системой при обратимом процессе теплоты, T — температура системы.

Отметим, что, в то время как $d'Q$ не является полным дифференциалом, выражение (2.117) есть полный дифференциал (энтропия — функция состояния).

Глава 3

Термодинамика

3.1. Основные законы термодинамики

Термодинамика первоначально возникла как наука о превращениях теплоты в работу. Однако законы, лежащие в основе термодинамики, имеют настолько общий характер, что в настоящее время термодинамические методы с большим успехом применяются для исследования многочисленных физических и химических процессов и для изучения свойств веществ и излучения. Как уже отмечалось в § 1.1, при изучении свойств и процессов превращения вещества термодинамика не вдается в рассмотрение микроскопической картины явлений. Она рассматривает явления, опираясь на извлеченные из опыта основные законы (начала). По этой причине выводы, к которым приходит термодинамика, имеют такую же степень достоверности, как и лежащие в ее основе законы. Последние же являются обобщением огромного количества опытных данных.

Основу термодинамики образуют ее два начала. Первое начало устанавливает количественные соотношения, имеющие место при превращениях энергии из одних видов в другие. Второе начало определяет условия, при которых возможны эти превращения, т. е. определяет возможные направления процессов.

Первое начало термодинамики утверждает, что *количество теплоты, сообщаемое системе, затрачивается на приращение внутренней энергии системы и совершение системой работы над внешними телами*:

$$Q = U_2 - U_1 + A, \tag{3.1}$$

или в дифференциальной форме (см. (1.5) и (1.7))

$$d'Q = dU + d'A. \tag{3.2}$$

Первое начало иногда формулируется следующим образом: *невозможен перпетуум мобиле (вечный двига-*

тель) первого рода, т. е. такой периодически действующий двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая им извне энергия.

Всякий двигатель представляет собой систему, совершающую многократно некий круговой процесс (цикл). Пусть в ходе цикла рабочее вещество (например, газ) сначала расширяется до объема V_2, а затем снова сжимается до первоначального объема V_1 (рис. 3.1). Чтобы работа за цикл была больше нуля, давление (а следовательно, и температура) в процессе расширения должно быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему веществу нужно в ходе расширения сообщать теплоту, а в ходе сжатия отнимать от него теплоту.

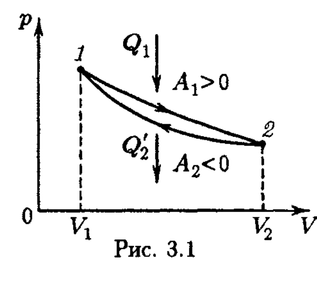


Рис. 3.1

Совершив цикл, рабочее вещество возвращается в исходное состояние. Поэтому изменение внутренней энергии за цикл равно нулю. Количество теплоты, сообщаемое рабочему телу за цикл, равно $Q_1 - Q_2'$, где Q_1 — теплота, получаемая рабочим телом при расширении, а Q_2' — теплота, отдаваемая при сжатии. Работа A, совершаемая за цикл, равна площади цикла (см. § 1.6). Таким образом, выражение (3.1), написанное для цикла, имеет вид

$$A = Q_1 - Q_2'. \tag{3.3}$$

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемой извне теплоты, называется **тепловой машиной**. Как следует из (3.3), не вся получаемая извне теплота Q_1 используется для получения работы. Для того чтобы двигатель работал циклами, часть теплоты, равная Q_2', должна быть возвращена во внешнюю среду и, следовательно, не используется по назначению (т. е. для получения работы). Очевидно, что чем полнее превращает тепловая машина получаемую извне теплоту Q_1 в работу A, тем эта машина выгоднее. Поэтому тепловую машину принято характеризовать **коэффициентом полезного действия** η (сокращенно КПД), который определяется как отношение совершаемой за цикл работы A к получаемой за цикл теплоте Q_1:

$$\eta = A/Q_1. \tag{3.4}$$

Приняв во внимание соотношение (3.3), выражение для КПД можно записать в виде

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} \tag{3.5}$$

Из определения КПД следует, что он не может быть больше единицы.

Если обратить цикл, изображенный на рис. 3.1, получится цикл холодильной машины. Такая машина отбирает за цикл от тела с температурой T_2 количество теплоты Q_2 и отдает телу с более высокой температурой T_1 количество теплоты Q_1'. Эффективность холодильной машины характеризуется ее холодильным коэффициентом, который определяется как отношение отнятой от охлаждаемого тела теплоты Q_2 к работе A', которая затрачивается на приведение машины в действие:

$$\text{холодильный коэффициент} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}.$$

Второе начало термодинамики, как и первое, может быть сформулировано несколькими способами. С одной из формулировок мы познакомились в § 2.11. Она заключается в утверждении о том, что *энтропия изолированной системы не может убывать*:

$$dS \geq 0. \tag{3.6}$$

Клаузиус[1]) сформулировал второе начало следующим образом: *невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому.* Не следует представлять дело так, что второе начало вообще запрещает переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. В холодильной машине как раз совершается такой переход. Однако этот переход не является единственным результатом процесса. Он сопровождается изменениями в окружающих телах, связанными с совершением над системой работы A'.

Покажем, что совершаемый в изолированной системе воображаемый процесс, противоречащий второму началу в формулировке Клаузиуса, сопровождается уменьшением

[1]) Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822–1888) — немецкий физик.

энтропии. Тем самым мы докажем эквивалентность формулировки Клаузиуса и статистической формулировки второго начала, согласно которой энтропия изолированной системы не может убывать.

Предварительно сделаем следующее замечание. Допустим, что некоторое тело обменивается теплотой с другим телом, которое мы будем называть *тепловым резервуаром*. Пусть теплоемкость резервуара бесконечно велика. Это означает, что получение или отдача резервуаром конечного количества теплоты не изменяет его температуры. Протекающий в теле процесс, сопровождающийся обменом теплотой с резервуаром, может быть обратимым только в том случае, если в ходе этого процесса температура тела будет равна температуре резервуара.

В самом деле, если, например, тело получает теплоту от резервуара с температурой T, имея температуру, меньшую, чем T, то при протекании того же процесса в обратном направлении тело сможет вернуть резервуару полученную от него теплоту в том случае, если его температура по крайней мере не ниже, чем T. Следовательно, при прямом и обратном ходе процесса температура тела будет различна, тело проходит в обоих случаях через различные последовательности состояний (характеризующиеся неодинаковыми температурами), и рассматриваемый процесс будет необратимым.

Таким образом, процесс, сопровождающийся теплообменом, может быть обратимым только в том случае, если, получая теплоту и возвращая ее при обратном ходе резервуару, тело имеет одну и ту же температуру, равную температуре резервуара. Строго говоря, при получении теплоты температура тела должна быть на бесконечно малую величину меньше температуры резервуара (иначе теплота не потечет от резервуара к телу), а при отдаче теплоты температура тела должна быть на бесконечно малую величину выше температуры резервуара.

Следовательно, единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух тел с одинаковой теплоемкостью C. Пусть тело B передает телу A количество теплоты Q, в результате чего температура тела A повышается от значения T_{A0} до T_A,

а температура тела B уменьшается от значения T_{B0} до T_B ($T_B < T_{B0} < T_{A0} < T_A$). Такой процесс противоречит второму началу в формулировке Клаузиуса. Найдем изменение энтропии в данном случае.

В ходе указанного процесса происходит теплообмен между телами с неодинаковыми температурами. Согласно сказанному выше такой процесс необратим. Формула же (2.97) применима только к обратимым процессам. Для того чтобы найти изменение энтропии при необратимом процессе, поступают следующим образом. Рассматривают какой-либо обратимый процесс, приводящий систему в то же конечное состояние, что и данный необратимый процесс, и вычисляют для этого процесса приращение энтропии по формуле (см. (2.97))

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}. \tag{3.7}$$

В соответствии со сказанным выше рассмотрим обратимый процесс, в ходе которого тело B отдает теплоту Q порциями $d'Q$ последовательно ряду резервуаров с температурами, имеющими все значения от T_{B0} до T_B, а тело A получает теплоту Q порциями $d'Q$ от ряда резервуаров с температурами от T_{A0} до T_A. В результате система перейдет обратимо из состояния, в котором тела имеют температуры T_{A0} и T_{B0}, в состояние, в котором температуры тел равны T_A и T_B. Приращение энтропии в ходе этого процесса равно

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_{A0}}^{T_A} \frac{C\,dT}{T} + \int_{T_{B0}}^{T_B} \frac{C\,dT}{T} =$$

$$= C \ln \frac{T_A}{T_{A0}} + C \ln \frac{T_B}{T_{B0}} = C \ln \frac{T_A T_B}{T_{A0} T_{B0}}.$$

Приняв во внимание, что $T_A = T_{A0} + \alpha$, $T_B = T_{B0} - \alpha$ ($\alpha = Q/C > 0$), представим ΔS в виде

$$\Delta S = C \ln \frac{(T_{A0} + \alpha)(T_{B0} - \alpha)}{T_{A0} T_{B0}} =$$

$$= C \ln \left[1 - \frac{\alpha(T_{A0} - T_{B0})}{T_{A0} T_{B0}} - \frac{\alpha^2}{T_{A0} T_{B0}} \right].$$

Поскольку $T_{A0} > T_{B0}$, выражение в квадратных скобках меньше единицы и, следовательно, $\Delta S < 0$. Таким образом, мы показали, что в ходе воображаемого процесса, противоречащего второму началу в формулировке Клаузиуса, энтропия убывает, что противоречит закону неубывания энтропии.

Кельвину[2]) принадлежит еще одна формулировка второго начала термодинамики. Она звучит следующим образом: *невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу.*

На первый взгляд может показаться, что такой формулировке противоречит, например, процесс изотермического расширения идеального газа. Действительно, вся полученная идеальным газом от какого-то тела теплота превращается полностью в работу. Однако получение теплоты и превращение ее в работу — не единственный конечный результат процесса; кроме того, в результате процесса происходит изменение объема газа.

В тепловой машине превращение теплоты в работу обязательно сопровождается дополнительным процессом — передачей некоторого количества теплоты Q'_2 более холодному телу, вследствие чего получаемое от более нагретого тела количество теплоты Q_1 не может быть превращено полностью в работу.

Легко убедиться в том, что утверждение, содержащееся в формулировке Кельвина, логически вытекает из утверждения, заключающегося в формулировке Клаузиуса. В самом деле, работа может быть полностью превращена в теплоту, например, при посредстве трения. Поэтому, превратив с помощью процесса, запрещенного формулировкой Кельвина, теплоту, отнятую от какого-нибудь тела, полностью в работу, а затем превратив эту работу при посредстве трения в теплоту, сообщаемую другому телу с более высокой температурой, мы осуществили бы процесс, невозможный согласно формулировке Клаузиуса.

Используя процессы, запрещенные вторым началом термодинамики, можно было бы создать двигатель, совершающий работу за счет теплоты, получаемой от такого, например, практически неисчерпаемого источника энергии, как океан. Практически такой двигатель был бы

[2]) Уильям Томсон (с 1892 г. за научные заслуги лорд Кельвин) (1824–1907) — английский физик.

равнозначен вечному двигателю. Поэтому второе начало термодинамики иногда формулируется следующим образом: *невозможен перпетуум мобиле второго рода, т. е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы теплоту от одного резервуара и превращал эту теплоту полностью в работу.*

3.2. Цикл Карно

Из сказанного в предыдущем параграфе следует, что для работы теплового двигателя необходимо наличие двух тепловых резервуаров. От одного из них, имеющего более высокую температуру T_1 и называемого нагревателем, двигатель получает в ходе цикла количество теплоты Q_1; второму, имеющему более низкую температуру T_2 и называемому холодильником, двигатель отдает теплоту Q_2'.

Допустим, что теплоемкость резервуаров бесконечно велика. Это означает, что получение или отдача резервуарами конечного количества теплоты не изменяет их температуры. Выясним, какой обратимый цикл может совершать рабочее вещество двигателя в этих условиях. Для краткости рабочее вещество двигателя мы будем называть просто телом.

Рассматриваемый цикл, очевидно, может состоять как из процессов, в ходе которых тело обменивается теплотой с резервуарами, так и из процессов, не сопровождающихся теплообменом с внешней средой, т. е. адиабатических процессов. В предыдущем параграфе мы установили, что единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Таким образом, мы приходим к выводу, что обратимый цикл, совершаемый телом, вступающим в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами бесконечно большой емкости, может состоять только из двух изотерм (при температурах резервуаров) и двух адиабат. Такой цикл был впервые введен в рассмотрение Сади Карно[3]) и носит название цикла Карно. Отметим, что цикл Карно по определению обратимый.

---

[3]) Никола Ленар Сади Карно (1796–1832) — французский физик и инженер.

При адиабатическом поцессе $d'Q = 0$. Поэтому согласно формуле (2.97) при обратимом адиабатическом процессе $dS = 0$ и, следовательно, энтропия остается постоянной. На этом основании обратимый адиабатический процесс называется изэнтропическим. Воспользовавшись этим термином, можно сказать, что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух изэнтроп. На диаграмме T, S этот цикл выглядит так, как показано на рис. 3.2. Заметим, что вид цикла Карно на диаграмме T, S не зависит от свойств тела (или системы тел) для которых он изображен.

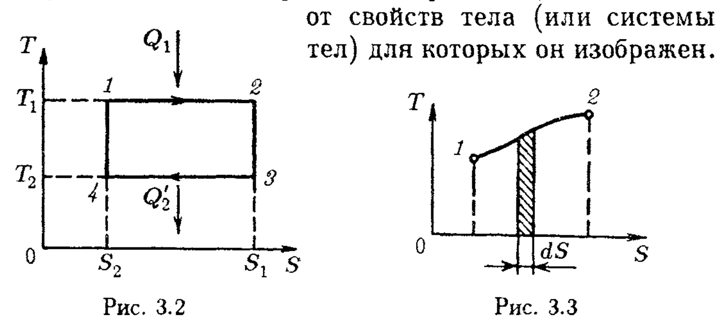


Рис. 3.2

Рис. 3.3

На рис. 3.3 изображен некоторый процесс, переводящий систему из состояния *1* в состояние *2*. Согласно (2.97) элементарное количество теплоты $d'Q$, полученное системой, может быть представлено в виде $T\,dS$. Следовательно, площадь заштрихованной полоски на рис. 3.3 равна $d'Q$, а площадь фигуры, ограниченной кривой *1–2*, дает количество теплоты, получаемой системой в ходе процесса. Аналогично площадь фигуры, ограниченной кривой, изображающей процесс на диаграмме p, V, дает работу, совершаемую системой в ходе процесса (см. рис. 1.4).

В соответствии со всем сказанным площадь цикла на рис. 3.2 дает количество теплоты, получаемой системой в ходе цикла (оно равно $Q_1 - Q'_2$). Аналогично площадь цикла на диаграмме p, V дает работу, совершаемую системой за цикл (см. рис. 1.5).

Количество теплоты, получаемой системой в ходе произвольного обратимого процесса, можно вычислить по формуле (ср. с (1.10))

$$Q = \int_1^2 T\,dS. \qquad (3.8)$$

Найдем КПД цикла Карно. Совершив цикл, система возвращается в исходное состояние Следовательно, полное изменение энтропии за цикл равно нулю. На участке *1–2* (см. рис. 3.2) система получает от резервуара с температурой T_1 количество теплоты Q_1. Приращение энтропии на этом участке равно

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T_1} = \frac{1}{T_1}\int_1^2 d'Q = \frac{Q_1}{T_1}.$$

На участке *3–4* система отдает резервуару с температурой T_2 количество теплоты Q'_2. Отнятие у тела теплоты Q'_2 эквивалентно сообщению телу теплоты $-Q'_2$. Поэтому приращение энтропии на участке *3–4* равно

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{d'Q}{T_2} = \frac{1}{T_2}\int_3^4 d'Q = -\frac{Q'_2}{T_2}.$$

На участках *2–3* и *4–1* энтропия постоянна. Таким образом, полное приращение энтропии за цикл равно

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{34} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} = 0. \qquad (3.9)$$

Из (3.9) следует, что

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \qquad (3.10)$$

Выражение (3.5) для КПД тепловой машины можно представить в виде

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}. \qquad (3.11)$$

Заменив в этом выражении отношение Q'_2/Q_1 в соответствии с (3.10), получим, что

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad (3.12)$$

При выводе формулы (3.12) мы не делали никаких предположений о свойствах рабочего вещества и устройстве тепловой машины. Следовательно, мы приходим к утверждению, что *коэффициент полезного действия*

всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т. е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника. Это утверждение носит название теоремы Карно.

Рассмотрим необратимую машину, работающую с теми же нагревателем и холодильником, что и обратимая машина, работающая по циклу Карно. Пусть по завершении цикла машина возвращается в исходное состояние, которое мы будем считать равновесным. Так как энтропия является функцией состояния, ее приращение за цикл должно равняться нулю:

$$\oint dS = 0.$$

Поскольку процессы, из которых состоит цикл, необратимы, для каждого элементарного процесса имеет место неравенство $dS > d'Q/T$ (см. (2.99)). Следовательно, из условия равенства нулю полного приращения энтропии за цикл вытекает, что

$$0 = \oint dS > \oint \frac{d'Q}{T},$$

откуда

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0.$$

Разобъем последний интеграл на четыре слагаемых:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int\limits_{T_1} \frac{d'Q}{T} + \int\limits_{\text{Ад}1} \frac{d'Q}{T} + \int\limits_{T_2} \frac{d'Q}{T} + \int\limits_{\text{Ад}2} \frac{d'Q}{T} < 0.$$

Первое слагаемое отвечает процессу получения от резервуара с температурой T_1 количества теплоты Q_1 (это количество теплоты не обязательно совпадает с количеством теплоты Q_1, которое получает за цикл обратимая машина). Второе слагаемое отвечает первому адиабатическому участку цикла. Третье слагаемое отвечает процессу передачи резервуару с температурой T_2 количества теплоты Q'_2 (это количество теплоты не обязательно совпадает с количеством теплоты Q'_2, которое отдает за цикл обратимая машина). Наконец, четвертое слагаемое отвечает второму адиабатическому участку цикла. На адиабатических

участках $d'Q = 0$, поэтому соответствующие интегралы равны нулю. Интеграл, соответствующий участку T_1, равен Q_1/T_1 (напомним, что в случае необратимого процесса в знаменателе отношения $d'Q/T$ стоит температура резервуара, от которого данное тело получает теплоту $d'Q$).

Интеграл, отвечающий участку T_2, равен $-Q_2'/T_2$. Таким образом, мы приходим к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2'}{T_2} < 0. \tag{3.13}$$

Из (3.13) получаем, что

$$\frac{Q_2'}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

и, следовательно,

$$\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{3.14}$$

Полученный результат означает, что КПД необратимой машины всегда меньше, чем обратимой, работающей в тех же условиях.

Докажем соотношение (3.14) еще одним способом. Допустим, что в машине, работающей по циклу Карно, появилась необратимость на адиабатическом участке *2–3* (рис. 3.4; напомним, что необратимые процессы мы условились изображать на диаграммах штриховыми линиями). Состояния *2* и *3* будем считать равновесными. При необратимом адиабатическом процессе энтропия возрастает, поэтому состояние *3* окажется на диаграмме правее состояния *3* на рис. 3.2. В результате обратимый изотермический процесс *3–4* станет «длиннее» и площадь прямоугольника, численно равная Q_2', увеличится. Таким образом, появление необратимости на участке *2–3* привело к увеличению количества теплоты, отдаваемой холодильнику, и, следовательно, к уменьшению КПД тепловой машины. Предоставляем читателю рассмотреть самостоятельно случай, когда необратимость возникает на адиабатическом участке *4–1*, а также случай, когда необратимость наблюдается на обоих адиабатических участках *2–3* и *4–1*.

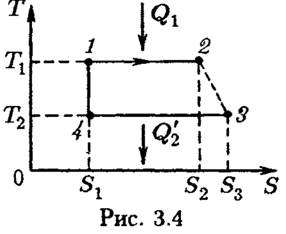


Рис. 3.4

Вид цикла Карно на диаграмме p, V зависит от свойств совершающего цикл вещества. Для идеального газа цикл выглядит так, как показано на рис. 3.5. Коэффициент полезного действия цикла Карно для идеального газа можно вычислить, не прибегая к нахождению приращения энтропии.

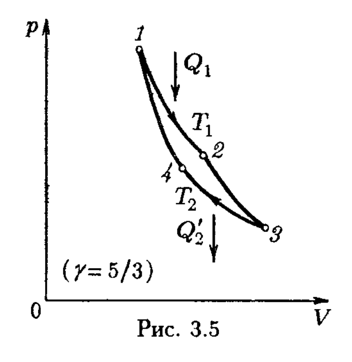


Рис. 3.5

При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа остается постоянной. Поэтому количество полученной газом теплоты Q_1 равно работе A_{12}, совершаемой газом при переходе из состояния *1* в состояние *2* (рис. 3.5). Эта работа согласно (1.61) равна

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \tag{3.15}$$

где m — масса идеального газа в машине. Количество отдаваемой холодильнику теплоты Q_2' равно работе A_{34}', затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния *3* в состояние *4*. Эта работа равна

$$Q_2' = A_{34}' = \frac{m}{M} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \tag{3.16}$$

Для того чтобы цикл был замкнутым, состояния *1* и *4* должны лежать на одной и той же адиабате. Отсюда вытекает условие

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \tag{3.17}$$

(см. уравнение адиабаты (1.45). Аналогично, поскольку состояния *2* и *3* лежат на одной и той же адиабате, выполняется условие

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \tag{3.18}$$

Деля (3.18) на (3.17), приходим к условию замкнутости цикла:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \tag{3.19}$$

Теперь подставим (3.15) и (3.16) в выражение (3.5) для КПД:

$$\eta = \frac{\frac{m}{M}RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M}RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M}RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Наконец, учтя условие (3.19), получим выражение

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

которое совпадает с (3.12).

3.3. Термодинамическая шкала температур

Доказанная в предыдущем параграфе теорема о независимости КПД обратимых машин от свойств рабочего вещества позволяет установить температурную шкалу, не зависящую от выбора термометрического тела. В соответствии с указанной теоремой величина

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1},$$

а следовательно, и отношение Q_2'/Q_1 для цикла Карно зависят только от температур нагревателя и холодильника. Обозначив значения этих температур по некоторой, пока не известной нам шкале через ϑ_1 и ϑ_2, можно написать, что

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \tag{3.20}$$

где $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ — универсальная (т. е. одинаковая для всех циклов Карно) функция температур нагревателя и холодильника. Соотношение (3.20) дает возможность определять температуру тел через количества теплоты, получаемые и отдаваемые при циклах Карно.

Докажем, что функция (3.20) обладает следующим свойством:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\theta(\vartheta_2)}{\theta(\vartheta_1)}, \tag{3.21}$$

где $\theta(\vartheta)$ есть опять-таки универсальная функция температуры. Рассмотрим две обратимые машины M_1 и M_2

(рис. 3.6), холодильник одной из которых служит одновременно нагревателем для другой. Предположим, что вторая машина отбирает от резервуара с температурой ϑ_1 такое же количество теплоты, какое отдает ему первая машина.

Для машины M_1 $Q_1 = Q_{\mathrm{I}}$, $Q_2' = Q_{\mathrm{II}}$. Следовательно, соотношение (3.20) для этой машины имеет вид

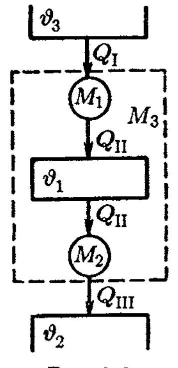


Рис. 3.6

$$\frac{Q_{\mathrm{II}}}{Q_{\mathrm{I}}} = f(\vartheta_3, \vartheta_1). \tag{3.22}$$

Для машины M_2

$$Q_1 = Q_{\mathrm{II}}, \quad Q_2' = Q_{\mathrm{III}}.$$

Поэтому согласно (3.20)

$$\frac{Q_{\mathrm{III}}}{Q_{\mathrm{II}}} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \tag{3.23}$$

Рассматривая машины M_1 и M_2, а также резервуар с температурой ϑ_1 как единую обратимую машину, получающую теплоту Q_{I} от нагревателя с температурой ϑ_3 и отдающую теплоту Q_{III} холодильнику с температурой ϑ_2, можно написать

$$\frac{Q_{\mathrm{III}}}{Q_{\mathrm{I}}} = f(\vartheta_3, \vartheta_2). \tag{3.24}$$

Разделив (3.24) на (3.22), получим, что

$$\frac{Q_{\mathrm{III}}}{Q_{\mathrm{II}}} = \frac{f(\vartheta_3, \vartheta_2)}{f(\vartheta_3, \vartheta_1)}.$$

Сравнение этого выражения с (3.23) приводит к соотношению

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_3, \vartheta_2)}{f(\vartheta_3, \vartheta_1)}. \tag{3.25}$$

Это соотношение связывает температуры ϑ_1 и ϑ_2 двух тел, причем в нем фигурирует температура ϑ_3 третьего тела. Условившись раз и навсегда о выборе этого тела, т. е. сделав ϑ_3 неизменной, мы сведем функцию $f(\vartheta_3, \vartheta)$, стоящую в числителе и знаменателе формулы (3.25), к функции одной переменной ϑ. Обозначив эту функцию через $\theta(\vartheta)$, мы придем к формуле (3.21).

Функция $\theta(\vartheta)$ зависит только от температуры. Поэтому ее значения можно использовать для характеристики температуры соответствующего тела, т. е. полагать температуру тела равной $\theta = \theta(\vartheta)$. Тогда выражение (3.20) примет следующий вид:

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}. \tag{3.26}$$

Соотношение (3.26) положено в основу так называемой термодинамической шкалы температур. Преимущество этой шкалы заключается в том, что она не зависит от выбора тела (рабочего вещества в цикле Карно), используемого для измерения температуры.

В соответствии с (3.26) для сопоставления температур двух тел нужно осуществить цикл Карно, используя эти тела в качестве нагревателя и холодильника. Отношение количества теплоты, отданной телу — «холодильнику», к количеству теплоты, отобранной от тела — «нагревателя», даст отношение температур рассматриваемых тел. Для однозначного определения числового значения θ необходимо условиться о выборе единицы температуры. За такую единицу измерения, названную кельвином, принимается одна сотая разности температур кипящей при атмосферном давлении воды и тающего льда.

Легко установить, что термодинамическая шкала температур совпадает с идеальной газовой шкалой. Действительно, в соответствии с (3.10)

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{3.27}$$

Сопоставляя (3.26) с (3.27), получим, что

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Следовательно, θ пропорциональна T и, поскольку единица температуры обеих шкал одинакова, $\theta = T$.

3.4. Примеры на вычисление энтропии

Энтропия является функцией состояния. Поэтому она должна зависеть от параметров, определяющих состояние системы. Например, она может быть представлена как функция p и T либо как функция V и T и т. д. Допустим, что какое-то тело нагревается при постоянном давлении

p от абсолютного нуля до температуры T, причем процесс нагрева происходит обратимо. Тогда согласно (2.97) и (1.24) энтропия тела при давлении p и температуре T определяется выражением

$$S(p,T) = \int_0^T \frac{C_p(T)\,dT}{T}, \tag{3.28}$$

где $C_p(T)$ — теплоемкость тела при постоянном давлении, которая является функцией температуры. Аналогично энтропия как функция объема V и температуры T может быть представлена в виде

$$S(V,T) = \int_0^T \frac{C_V(T)\,dT}{T}, \tag{3.29}$$

где C_V — теплоемкость тела при постоянном объеме.

Из формул (3.28) и (3.29) следует, что теплоемкости C_p и C_V (а также и теплоемкость при любом другом процессе) обращаются в нуль при абсолютном нуле. Действительно, если бы теплоемкость не стремилась к нулю, то подынтегральная функция при $T \to 0$ неограниченно возрастала бы, вследствие чего интеграл был бы расходящимся (т. е. обращался бы в бесконечность).

Энтропия идеального газа. В § 2.11 было найдено выражение для энтропии одноатомного идеального газа (т. е. газа, у которого $C_V = (3/2)R$). Теперь, используя соотношение (2.97), получим выражение для энтропии идеального газа с любыми молекулами. Поскольку энтропия аддитивна, достаточно найти ее значение для моля газа $S_м$. Энтропия произвольного количества газа будет равна $S = (m/M)S_м$.

Будем характеризовать состояние вещества параметрами V и T, однако рассматриваемый процесс не будем считать изохорическим. Согласно теореме Нернста и формуле (2.97)

$$S_м(V,T) = \int_0^{(V,T)} \frac{d'Q}{T}, \tag{3.30}$$

где символом (V,T) обозначено состояние газа (имеется в виду V одного моля). Интегрирование производится по

произвольному обратимому процессу, переводящему вещество из состояния при абсолютном нуле в состояние, характеризуемое объемом V и температурой T.

Возьмем объем V_0 и температуру T_0, при которых вещество заведомо является идеальным газом, и разобьем интеграл в формуле (3.30) на два:

$$S_{\text{м}}(V,T) = \int\limits_{0}^{(V_0,T_0)} \frac{d'Q}{T} + \int\limits_{(V_0,T_0)}^{(V,T)} \frac{d'Q}{T}. \tag{3.31}$$

Первый интеграл есть некоторое число, которое мы обозначим через $S(V_0,T_0)$. Второй интеграл является функцией V и T. Чтобы найти вид этой функции, представим $d'Q$ в виде $d'Q = C_V\,dT + p\,dV$ (в промежутке интегрирования вещество ведет себя как идеальный газ). Разделив $d'Q$ на T и заменив в соответствии с уравнением состояния p/T на R/V, получим

$$\int\limits_{(V_0,T_0)}^{(V,T)} \frac{d'Q}{T} = \int\limits_{T_0}^{T} \frac{C_V\,dT}{T} + \int\limits_{V_0}^{V} \frac{R\,dV}{V} = C_V \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0}.$$

Таким образом, формула (3.31) принимает вид

$$S_{\text{м}}(V,T) = S(V_0,T_0) + C_V \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0}. \tag{3.32}$$

Преобразуем эту формулу следующим образом [4]):

$$S_{\text{м}} = C_V \ln T + R\ln V + S_0, \tag{3.33}$$

где S_0 — константа, равная $S(V_0,T_0) - \ln T_0 - \ln V_0$.

Отметим, что в соотношения, с которыми приходится иметь дело на практике, обычно входят либо производные энтропии по параметрам состояния, либо изменение энтропии. В этих случаях нахождение значения аддитивной постоянной в выражении для энтропии оказывается излишним.

[4]) Не следует смущаться тем, что под знаком логарифма стоит размерная величина. В выражениях, содержащих $\ln f$, всегда имеется слагаемое, включающее $\ln f_0$ (f_0 — константа) с таким знаком, что $\ln f$ и $\ln f_0$ могут быть объединены в одно слагаемое вида $\ln(f/f_0)$.

Формула (3.33) дает выражение энтропии одного моля идеального газа в переменных V и T. С помощью уравнения состояния можно перейти к выражениям энтропии в других переменных. Подставив в (3.33) $V = RT/p$, получим формулу

$$S_м = C_V \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S_0.$$

Учтя, что для идеального газа $C_V + R$ равно C_p, можно написать

$$S_м = C_p \ln T - R \ln p + S_0', \tag{3.34}$$

где $S_0' = S_0 + R \ln R$.

Наконец, выразив в (3.33) T через pV/R, придем к формуле

$$S_м = C_V \ln p + C_p \ln V + S_0'', \tag{3.35}$$

где $S_0'' = S_0 - C_V \ln R$.

Энтропия воды. Изменения теплоемкости воды в интервале от 0 до 100 °C не превышает 1 %. Поэтому в указанном температурном интервале удельную теплоемкость воды можно считать постоянной и равной $c = 4,2$ кДж/(кг·К). Соответственно, обозначив через $s(273)$ удельную энтропию жидкой воды при 0 °C, а через $s(T)$ — удельную энтропию воды при температуре T ($273 < T < 373$ К), можно написать, что

$$s(T) - s(273) = \int\limits_{273}^{T} \frac{c\,dT}{T} = c \ln \frac{T}{273},$$

откуда

$$s(T) = c \ln T + \{s(273) - c \ln 273\} = c \ln T + \text{const}. \tag{3.36}$$

Изменение энтропии при плавлении. Если давление не изменяется, то у большинства веществ плавление происходит при постоянной температуре. Соответственно приращение удельной энтропии равно

$$\Delta s = \int\limits_{тв}^{жидк} \frac{d'Q}{T_{пл}} = \frac{1}{T_{пл}} \int\limits_{тв}^{жидк} d'Q = \frac{q_{пл}}{T_{пл}}, \tag{3.37}$$

где $q_{пл}$ — удельная теплота плавления. При затвердевании вещества удельная энтропия уменьшается на такую же величину.

Формула для приращения удельной энтропии при испарении отличается от (3.37) лишь тем, что вместо теплоты и температуры плавления в нее входят теплота испарения и температура кипения.

3.5. Некоторые применения энтропии

Возьмем в качестве независимых параметров, характеризующих состояние некоторого вещества, объем V и температуру T. Тогда внутренняя энергия вещества будет функцией этих параметров: $U = U(V,T)$. В этом случае выражение первого начала термодинамики имеет вид[5])

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\,dV. \qquad (3.38)$$

В термодинамике принято частные производные функций по параметрам состояний снабжать индексом, указывающим, какой параметр предполагается при дифференцировании постоянным. Это необходимо в связи с тем, что, например, можно рассматривать частную производную U по T при условии, что $p = \text{const}$. Эта производная обозначается символом $(\partial U/\partial T)_p$ и, вообще говоря, имеет иное значение, чем $(\partial U/\partial T)_V$.

Разделив выражение (3.38) на T, получим приращение энтропии:

$$dS = \left\{\frac{1}{t}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} dT + \left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\} dV. \quad (3.39)$$

Рассматривая энтропию как функцию параметров V и T, можно представить приращении энтропии в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

[5]) Полный дифференциал функции $f(x,y)$ переменных x и y определяется выражением

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}\,dx + \frac{\partial f}{\partial y}\,dy.$$

Это выражение дает приращение функции $f(x,y)$ лишь в том случае, когда переменные x и y получают приращения dx и dy (см. формулу (3.33) в кн. 1).

Сравнение с (3.39) дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]. \tag{3.40}$$

Смешанные частные производные некоторой функции $f(x, y)$ удовлетворяют условию

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}.$$

В соответствии с этим

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Подстановка в это равенство выражений (3.40) приводит к соотношению

$$\frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}.$$

Осуществив дифференцирование, получим

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right].$$

Приняв во внимание, что $\partial^2 U/(\partial V\,\partial T) = \partial^2 U/(\partial T\,\partial V)$, приходим к формуле

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{3.41}$$

Формула (3.41) характеризует зависимость внутренней энергии от объема. Применим ее для нахождения внутренней энергии идеального и ван-дер-ваальсовского газов.

Для идеального газа $p = RT/V$. Следовательно,

$$(\partial p/\partial T)_V = R/V.$$

Подстановка этого значения в (3.41) дает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{R}{V} - p = 0.$$

Полученный результат означает, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. В § 1.9 мы пришли к такому же выводу, основываясь на предположении об отсутствии взаимодействия между молекулами.

Из уравнения состояния ван-дер-ваальсовского газа (см. (1.64)) следует, что

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \tag{3.42}$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Подставив это выражение в формулу (3.41), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}$$

(см. (3.42)). Произведя интегрирование по V, найдем, что

$$U = -\frac{a}{V} + f(T).$$

Вид функции $f(T)$ можно установить, воспользовавшись тем, что при $V \to \infty$ выражение для внутренней энергии ван-дер-ваальсовского газа должно переходить в выражение для внутренней энергии идеального газа $U = C_V T$. В итоге мы приходим к выражению

$$U = C_V T - a/V,$$

которое было получено в § 1.13, исходя из других соображений (см. формулу (1.68)).

3.6. Термодинамические потенциалы

Все расчеты в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых **термодинамическими потенциалами**. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал. Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких-либо процессов, определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемую системой теплоту.

При рассмотрении термодинамических потенциалов мы будем пользоваться соотношением (2.100), представив его в виде

$$T\,dS \geq d'Q. \tag{3.43}$$

Знак равенства относится к обратимым, знак неравенства — к необратимым процессам.

Термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Поэтому приращение любого из потенциалов равно полному дифференциалу функции, которой он выражается. Полный дифференциал функции $f(x,y)$ переменных x и y определяется выражением

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy.$$

Поэтому, если в ходе преобразований мы получим для приращения некоторой величины f выражение вида

$$df = X(\xi,\eta)\,d\xi + Y(\xi,\eta)\,d\eta, \tag{3.44}$$

можно утверждать, что эта величина является функцией параметров ξ и η, причем функции $X(\xi,\eta)$ и $Y(\xi,\eta)$ представляют собой частные производные функции $f(\xi,\eta)$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_\eta = X(\xi,\eta), \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_\xi = Y(\xi,\eta). \tag{3.45}$$

Внутренняя энергия. С одним из термодинамических потенциалов мы уже хорошо знакомы. Это — внутренняя энергия системы. Выражение первого начала для обратимого процесса можно представить в виде

$$dU = T\,dS - p\,dV. \tag{3.46}$$

Сравнение с (3.44) показывает, что в качестве так называемых естественных переменных для потенциала U выступают переменные S и V. Из (3.45) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \tag{3.47}$$

Из соотношения

$$d'Q = dU + d'A$$

следует, что в случае, когда тело не обменивается теплотой с внешней средой, совершаемая им работа равна

$$d'A = -dU,$$

или в интегральной форме

$$A = U_1 - U_2 \quad \text{(нет теплообмена)}. \tag{3.48}$$

Таким образом, при отсутствии теплообмена с внешней средой работа равна убыли внутренней энергии тела.

При постоянном объеме

$$d'Q = dU. \tag{3.49}$$

Следовательно, теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{3.50}$$

Свободная энергия. Согласно (3.46) работа, производимая телом при обратимом изотермическом процессе, может быть представлена в виде

$$d'A = -dU + T\,dS = -d(U - TS). \tag{3.51}$$

Функцию состояния

$$F = U - TS \tag{3.52}$$

называют *свободной энергией* тела.

В соответствии с формулами (3.51) и (3.52) при обратимом изотермическом процессе работа равна убыли свободной энергии тела:

$$d'A = -dF, \tag{3.53}$$

или

$$A = F_1 - F_2 \quad (T = \text{const, обр.}). \tag{3.54}$$

Сравнение с формулой (3.48) показывает, что при изотермических процессах свободная энергия играет такую же роль, как внутренняя энергия при адиабатических процессах.

Заметим, что формула (3.48) справедлива как при обратимых, так и при необратимых процессах. Формула же (3.54) справедлива только для обратимых процессов. При необратимых процессах $d'Q < T\,dS$ (см. (3.43)). Подставив это неравенство в соотношение

$$d'A = d'Q - dU,$$

легко получить, что при необратимых изотермических процессах

$$A < F_1 - F_2 \quad (T = \text{const, необр.}). \tag{3.55}$$

Следовательно, убыль свободной энергии определяет верхний предел количества работы, которую может совершить система при изотермическом процессе.

Возьмем дифференциал от функции (3.52). Приняв во внимание (3.46), получим

$$dF = T\,dS - p\,dV - T\,dS - S\,dT = -S\,dT - p\,dV. \quad (3.56)$$

Из сравнения с (3.44) заключаем, что естественными переменными для свободной энергии являются T и V. В соответствии с (3.45)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (3.57)$$

Заменим в (3.43) $d'Q$ на $dU + p\,dV$ и разделим получившееся соотношение на dt (t — время). В результате получим, что

$$T\frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + p\frac{dV}{dt}. \quad (3.58)$$

Если температура и объем остаются постоянными, то соотношение (3.58) может быть преобразовано к виду

$$\frac{d(U - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} \leq 0 \quad (T = \text{const},\ V = \text{const}). \quad (3.59)$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и объеме, сопровождается уменьшением свободной энергии тела. По достижении равновесия F перестает меняться со временем. Таким образом, при неизменных T и V равновесным является состояние, для котрого свободная энергия минимальна.

Энтальпия. Если процесс происходит при постоянном давлении, то количество получаемой телом теплоты можно представить следующим образом:

$$d'Q = dU + p\,dV = d(U + pV). \quad (3.60)$$

Функцию состояния

$$H = U + pV \quad (3.61)$$

называют *энтальпией* или *тепловой функцией*.

Из (3.60) и (3.61) вытекает, что количество теплоты, получаемой телом в ходе изобарического процесса, равно

$$d'Q = dH, \quad (3.62)$$

или в интегральной форме

$$Q = H_2 - H_1. \quad (3.63)$$

Следовательно, в случае, когда давление остается постоянным, количество получаемой телом теплоты равно приращению энтальпии.

Дифференцирование выражения (3.61) с учетом (3.46) дает

$$dH = T\,dS - p\,dV + p\,dV + V\,dp = T\,dS + V\,dp. \quad (3.64)$$

Отсюда заключаем, что энтальпия есть термодинамический потенциал в переменных S и p. Его частные производные равны

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (3.65)$$

В соответствии с (3.62) теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \quad (3.66)$$

Сравнив формулы (3.62) и (3.66) с формулами (3.49) и (3.50), приходим к выводу, что при постоянном давлении энтальпия обладает свойствами, аналогичными тем, какие имеет внутренняя энергия при постоянном объеме.

Термодинамический потенциал Гиббса [6]. Так называется функция состояния, определяемая следующим образом:

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (3.67)$$

Ее полный дифференциал равен (см. (3.64))

$$dG = T\,dS + V\,dp - T\,dS - S\,dT = V\,dp - S\,dT. \quad (3.68)$$

Следовательно, естественными переменными для функции G являются p и T. Частные производные этой функции равны

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (3.69)$$

Если температура и давление остаются постоянными, соотношение (3.58) можно записать в виде

$$\frac{d(U + pV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \le 0 \quad (T = \text{const},\ p = \text{const}). \quad (3.70)$$

[6]) Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903) — американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической физики.

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и давлении, сопровождается уменьшением термодинамического потенциала Гиббса. По достижении равновесия G перестает изменяться со временем. Таким образом, при неизменных T и p равновесным является состояние, для которого термодинамический потенциал Гиббса минимален (ср. с (3.59)).

Таблица 3.1

Название и обозначение термодинамического потенциала	Свойства	
Внутренняя энергия $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$ $U_2 - U_1 = Q$	при адиабатическом процессе при $V = \text{const}$
Свободная энергия $F = F(T, V)$	$F_1 - F_2 = A$ $F = \min$	при обратимом изотермическом процессе для равновесного состояния при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$
Энтальпия $H = H(S, p)$	$H_2 - H_1 = Q$	при $p = \text{const}$
Термодинамический потенциал Гиббса $G = G(T, p)$	$G = \min$	для равновесного состояния при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$

В табл. 3.1 приведены основные свойства термодинамических потенциалов.

Глава 4

Кристаллическое состояние

4.1. Отличительные черты кристаллического состояния

Подавляющее большинство твердых тел в природе имеет кристаллическое строение. Так, например, почти все минералы и все металлы в твердом состоянии являются кристаллами.

Характерная черта кристаллического состояния, отличающая его от жидкого и газообразного состояний, заключается в наличии анизотропии, т. е. зависимости ряда физических свойств (механических, тепловых, электрических, оптических) от направления.

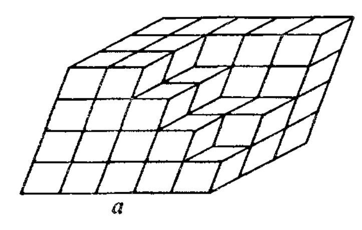
Тела, свойства которых одинаковы по всем направлениям, называются изотропными. Изотропны, кроме газов и, за отдельными исключениями, всех жидкостей, также аморфные твердые тела. Последние представляют собой переохлажденные жидкости (см. § 6.6).

Причиной анизотропии кристаллов служит упорядоченное расположение частиц (атомов или молекул), из которых они построены. Упорядоченное расположение частиц проявляется в правильной внешней огранке кристаллов. Кристаллы ограничены плоскими гранями, пересекающимися под некоторыми, определенными для каждого данного рода кристаллов углами. Раскалывание кристаллов легче происходит по определенным плоскостям, называемым плоскостями спайности.

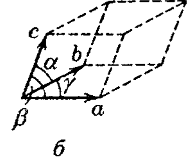
Правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов обычно не проявляются по той причине, что кристаллические тела встречаются, как правило, в виде поликристаллов, т. е. конгломератов множества сросшихся между собой, беспорядочно ориентированных мелких кристалликов. В поликристаллах анизотропия наблюдается только в пределах каждого отдельно взятого кристаллика, тело же в целом вследствие беспорядочной ориентации кристалликов анизотропии не обнаруживает. Создав специальные условия кристаллизации из расплава

или раствора, можно получить большие одиночные кристаллы — **монокристаллы** любого вещества. Монокристаллы некоторых минералов встречаются в природе в естественном состоянии.

Упорядоченность расположения атомов кристалла заключается в том, что атомы (или молекулы) размещаются в узлах геометрически правильной пространственной решетки. Весь кристалл может быть получен путем многократного повторения в трех различных направлениях одного и того же структурного элемента, называемого **элементарной кристаллической ячейкой** (рис. 4.1 *а*). Длина ребер a, b и c кристаллической ячейки называется **периодами идентичности** кристалла.



а



б

Рис. 4.1

Кристаллическая ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на трех векторах **a**, **b**, **c**, модули которых равны периодам идентичности. Этот параллелепипед, кроме ребер a, b, c, характеризуется также углами α, β и γ между ребрами (рис. 4.1 *б*). Величины a, b, c и α, β, γ однозначно определяют элементарную ячейку и называются ее параметрами.

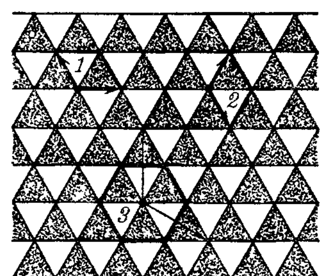


Рис. 4.2

Элементарную ячейку можно выбрать различными способами. Это показано на рис. 4.2 на примере плоской структуры. Облицовку стены чередующимися светлыми и темными треугольными плитками можно получить многократным повторением в двух направлениях различных ячеек (см., например, ячейки *1*, *2* и *3*; стрелками указаны направления, в которых повторяются ячейки). Ячейки *1* и *2* различаются тем, что включают минимальное количество структурных

элементов (по одной светлой и по одной темной плитке). Кристаллическая ячейка, включающая наименьшее число атомов, характеризующих химический состав кристаллического вещества (например, один атом кислорода и два атома водорода для кристалла льда), называется примитивной ячейкой. Однако обычно вместо примитивной выбирают элементарную ячейку с большим числом атомов, но обладающую той же симметрией, что и весь кристалл в целом. Так, изображенная на рис. 4.2 плоская структура совпадает сама с собой при повороте на 120° вокруг любой перпендикулярной к ней оси, проходящей через вершины плиток. Таким же свойством обладает элементарная ячейка *3*. Ячейки *1* и *2* имеют меньшую степень симметрии: они совпадают сами с собой только при повороте на 360°.

4.2. Классификация кристаллов

Кристаллическая решетка может обладать различными видами симметрии. Под симметрией кристаллической решетки понимается свойство решетки совпадать с самой собой при некоторых пространственных перемещениях.

Всякая решетка прежде всего обладает трансляционной симметрией, т. е. совпадает сама с собой при перемещении (трансляции) на величину периода идентичности[1]). Из других видов симметрии отметим симметрию по отношению к поворотам вокруг некоторых осей, а также к зеркальному отражению относительно определенных плоскостей.

Если решетка совпадает сама с собой при повороте вокруг некоторой оси на угол $2\pi/n$ (следовательно, за один полный поворот вокруг оси решетка совпадает сама с собой n раз), то эта ось называется осью симметрии n-го порядка. Можно показать, что, кроме тривиальной оси 1-го порядка, возможны только оси симметрии 2, 3, 4 и 6-го порядков. Примеры структур, обладающих такими осями симметрии, показаны схематически на рис. 4.3 (белыми кружками, черными кружками и крестиками обозначены атомы разных сортов).

Плоскости, при зеркальном отражении от которых решетка совпадает сама с собой, называются плоскостя-

[1]) При рассмотрении симметрии решетки отвлекаются от конечных размеров кристалла и считают решетку бесконечной.

ми симметрии. Пример плоскости симметрии также дан на рис. 4.3.

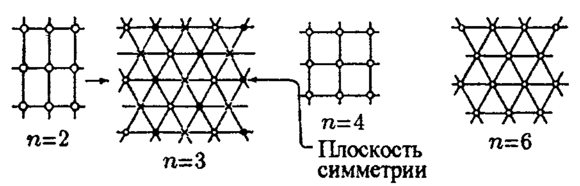


Рис. 4.3

Различные виды симметрии называются элементами симметрии кристаллической решетки. Кроме осей и плоскостей, возможны другие элементы симметрии, в рассмотрение которых мы, однако, входить не станем.

Кристаллическая решетка, как правило, обладает одновременно несколькими видами симметрии. Однако не всякое сочетание элементов симметрии оказывается возможным. Как показал Федоров[2]), возможны 230 комбинаций элементов симметрии, получившие название пространственных групп. Эти 230 пространственных групп разбиваются по признакам симметрии на 32 класса. Наконец, по форме элементарной ячейки все кристаллы делятся на семь кристаллографических систем (или сингоний), каждая из которых включает в себя несколько классов симметрии.

В порядке возрастающей симметрии кристаллографические системы распологаются следующим образом.

1. Триклинная система. Для нее характерно, что $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Элементарная ячейка имеет форму косоугольного параллелепипеда.

2. Моноклинная система. Два угла прямые, третий (в качестве которого принято выбирать угол β) отличен от прямого. Следовательно, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$. Элементарная ячейка имеет форму прямой призмы, в основании которой лежит параллелограмм (т. е. форму прямого параллелепипеда).

3. Ромбическая система. Все углы прямые, все ребра разные: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Элементарная ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда.

4. Тетрагональная система. Все углы прямые, два ребра одинаковые: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

[2]) Евграф Степанович Федоров (1853–1919) — русский минералог и кристаллограф.

Элементарная ячейка имеет форму прямой призмы с квадратным основанием.

5. Ромбоэдрическая (или тригональная) система. Все ребра одинаковые, все углы также одинаковые и отличные от прямого: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$. Элементарная ячейка имеет форму куба, деформированного сжатием или растяжением вдоль диагонали.

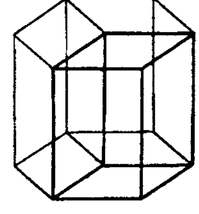


Рис. 4.4

6. Гексагональная система. Ребра и углы между ними удовлетворяют условиям $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. Если составить вместе три элементарные ячейки так, как показано на рис. 4.4, то получается правильная шестигранная призма.

7. Кубическая система. Все ребра одинаковые, все углы прямые: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Элементарная ячейка имеет форму куба.

4.3. Физические типы кристаллических решеток

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от характера сил взаимодействия между частицами различают четыре типа кристаллических решеток и соответственно четыре типа кристаллов: ионные, атомные, металлические и молекулярные.

Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решетки помещаются ионы разных знаков. Силы взаимодействия между ними являются в основном электростатическими (кулоновскими). Связь, обусловленная элетростатическими силами притяжения между разноименно заряженными ионами, называется гетерополярной (или ионной). Типичным примером ионной решетки может служить изображенная на рис. 4.5 решетка каменной соли ($NaCl$). Эта решетка принадлежит к кубической системе. Белыми кружками изображены несущие положительный заряд ионы натрия, черными кружками — отрицательные ионы хлора. Как видно из рисунка, ближайшими соседями иона данного знака

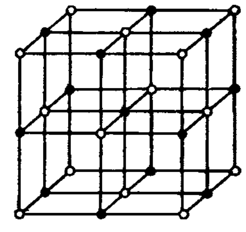


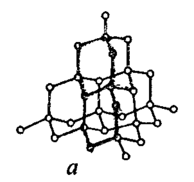
Рис 4.5

будут ионы потивоположного знака. В газообразном состоянии NaCl состоит из молекул, в которых объединяются попарно ионы натрия с ионами хлора. Образующая молекулу группировка из иона Na и иона Cl утрачивает в кристалле обособленное существование. Ионный кристалл состоит не из молекул, а из ионов. Весь кристалл в целом можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

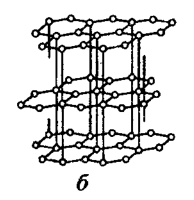
Атомные кристаллы. В узлах кристаллической решетки помещаются нейтральные атомы. Связь, объединяющая в кристалле (а также и в молекуле) нейтральные атомы, называется гомеополярной (или ковалентной). Силы взаимодействия при гомеополярной связи имеют также электрический (но не кулоновский) характер. Объяснение этих сил может быть дано только на основе квантовой механики.

Гомеополярная связь осуществляется электронными парами. Это означает, что в обеспечении связи между двумя атомами участвует по одному электрону от каждого атома. По этой причине гомеополярная связь имеет направленный характер. При гетерополярной связи каждый ион воздействует на все достаточно близкие к нему ионы. При гомеополярной связи воздействие направлено на тот атом, с которым у данного атома имеется совместная электронная пара. Гомеополярная связь может осуществляться только валентными, т. е. наименее связанными с атомом, электронами. Поскольку каждый электрон может обеспечить связь только с одним атомом, число связей, в которых может участвовать данный атом (число соседей, с которыми он может быть связан), равно его валентности.

Типичными примерами атомных кристаллов могут служить алмаз и графит. Оба эти вещества тождественны



а



б

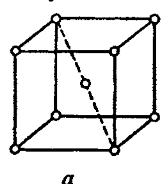
Рис. 4.6

по химической природе (они построены из атомов углерода), но различаются кристаллическим строением. На рис. 4.6 *а* показана решетка алмаза, на рис. 4.6 *б* — решетка графита.

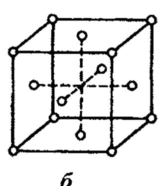
На этом примере отчетливо видно влияние кристаллической структуры на свойства вещества.

Такую же решетку, как у алмаза (решетку типа алмаза), имеют типичные полупроводники — германий (Ge) и кремний (Si). Для этой решетки характерно то, что каждый атом окружен четырьмя равноотстоящими от него соседями, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Каждый из четырех валентных электронов входит в электронную пару, связывающую данный атом с одним из соседей.

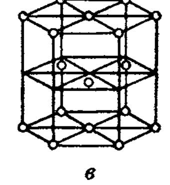
Металлические кристаллы. Во всех узлах кристаллической решетки расположены положительные ионы металла. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа, движутся электроны, отщепившиеся от атомов при образовании ионов. Эти электроны играют роль «цемента», удерживая вместе положительные ионы; в противном случае решетка распалась бы под действием сил отталкивания между ионами. Вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решетки и не могут ее покинуть.



а



б



в

Рис. 4.7

Большинство металлов имеет решетки одного из трех типов: кубическую объемноцентрированную (рис. 4.7 *а*), кубическую гранецентрированную (рис. 4.7 *б*) и так называемую плотную гексагональную (рис. 4.7 *в*). Последняя представляет собой гексагональную решетку с отношением c/a, равным $\sqrt{8/3}$. Кубическая гранецентрированная и плотная гексагональная решетки соответствуют наиболее плотной упаковке одинаковых шаров.

Молекулярные кристаллы. В узлах кристаллической решетки помещаются определенным образом ориентированные молекулы. Силы связи между молекулами в кристалле имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приводящие к отклонению газов от идеальности. По этой причине их называют ван-дер-

ваальсовскими силами. Молекулярные решетки образуют, например, следующие вещества: H_2, N_2, O_2, CO_2, H_2O. Таким образом, обычный лед, а также так называемый сухой лед (твердая углекислота) представляют собой молекулярные кристаллы.

4.4. Дефекты в кристаллах

Дефектами кристаллов называют нарушения идеальной кристаллической структуры. Такое нарушение может заключаться в отсутствии атома в узле решетки (вакансия), в замене атома данного вещества (своего атома) чужим атомом (атомом примеси), во внедрении лишнего атома (своего или чужого) в межузельное пространство. Подобные дефекты называются точечными. Они вызывают нарушения правильности решетки, распространяющиеся на расстояния порядка нескольких периодов.

Кроме точечных, существуют дефекты, сосредоточенные вблизи некоторых линий. Их называют линейными дефектами или дислокациями. Дефекты такого вида нарушают правильное чередование кристаллических плоскостей. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации.

Краевая дислокация обусловливается лишней кристаллической полуплоскостью, вдвинутой между двумя соседними слоями атомов (рис. 4.8). Край этой полуплоскости образует дислокацию данного вида. Линией дислокации является перпендикулярная к плоскости рисунка прямая, отмеченная знаком $\perp$.

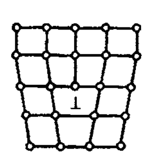


Рис. 4.8

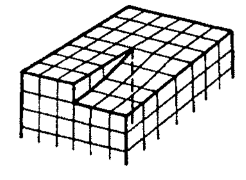


Рис. 4.9

Винтовую дислокацию можно представить как результат разреза кристалла по полуплоскости и последующего сдвига лежащих по разные стороны разреза частей решетки навстречу друг другу на величину одного периода (рис. 4.9). Внутренний край разреза образует винтовую дислокацию (см. штриховую прямую на рисунке). Кри-

сталл с винтовой дислокацией фактически состоит из одной кристаллической плоскости, которая изогнута по винтовой поверхности (такую поверхность называют геликоидом). Линия дислокации совпадает с осью винта. При каждом обходе вокруг этой линиии кристаллическая плоскость смещается на один период.

Мы рассмотрели два простейших (предельных) вида дислокаций. В обоих случаях линии дислокации являются прямыми. В общем случае линии дислокации могут быть кривыми.

Дефекты оказывают сильное влияние на физические свойства кристаллов, в том числе и на их прочность. В частности, дислокации служат причиной того, что пластическая деформация[3]) реальных кристаллов происходит под воздействием напряжений, на несколько порядков меньших, чем вычисленное для идеальных кристаллов.

У монокристаллов металлов легко происходит сдвиг вдоль атомных слоев. Не следует представлять себе этот процесс так, что все атомы слоя смещаются одновременно как одно целое. В действительности атомы перескакивают в новые положения небольшими группами поочередно. Такое поочередное перемещение атомов может быть представлено как движение дислокации. Для перемещения дислокации достаточно напряжений, много меньших, чем для перемещения всего атомного слоя сразу. На рис. 4.10 показаны последовательные стадии процесса, происходящего в кристалле под действием сил, обусловливающих сдвиг. Первоначально имевшаяся дислокация под воздей-

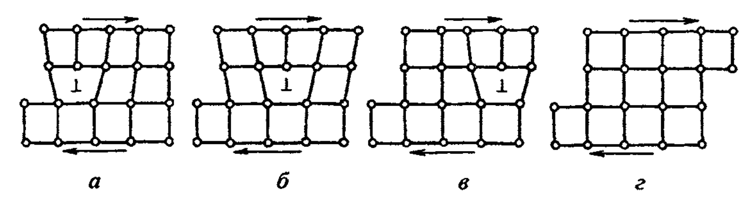


Рис. 4.10

ствием созданных в кристалле напряжений перемещается вдоль кристалла. Это перемещение сопровождается поочередным сдвигом атомов слоя, лежащего над дислокацией, относительно атомов слоя, лежащего под дислокацией.

[3]) Пластической называется деформация, сохраняющаяся после того, как снимается напряжение, вызвавшее деформацию.

Перемещению дислокаций препятствует наличие других дефектов в кристалле, например присутствие атомов примеси. Дислокации тормозятся также при пересечении друг с другом. Если количество дислокаций и других дефектов в кристалле мало, дислокации перемещаются практически свободно. В результате сопротивление сдвигу будет невелико. Увеличение плотности дислокаций и возрастание концентрации примесей приводят к сильному торможению дислокаций и прекращению их движения. В результате прочность материала растет. Так, например, повышение прочности железа достигается растворением в нем атомов углерода (такой раствор представляет собой сталь).

Пластическая деформация сопровождается разрушением кристаллической решетки и образованием большого количества дефектов, препятствующих перемещению дислокаций. Этим объясняется упрочение материалов при их холодной обработке.

Винтовая дислокация часто возникает в процессе роста кристаллов из раствора или расплава. Захват атома гладкой плоской кристаллической поверхностью энергетически менее выгоден и поэтому менее вероятен, чем присоединение атома к ступеньке, существующей на поверхности кристалла с винтовой дислокацией. Поэтому кристаллы предпочитают расти со встроенной внутрь винтовой дислокацией. Новые атомы присоединяются к краю ступеньки, вследствие чего рост кристалла происходит по спирали.

4.5. Теплоемкость кристаллов

Расположение частиц в узлах кристаллической решетки отвечает минимуму их взаимной потенциальной энергии. При смещении частиц из положения равновесия в любом направлении появляется сила, стремящаяся вернуть частицу в первоначальное положение, вследствие чего возникают колебания частицы. Колебание вдоль произвольного направления можно представить как наложение колебаний вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Поэтому каждой частице в кристалле следует приписывать три колебательные степени свободы.

В §2.5 было выяснено, что на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия, равная двум половинкам kT — одна в виде кинетической и одна

в виде потенциальной энергии. Следовательно, на каждую частицу — атом в атомной решетке, ион в ионной или металлической решетке[4]) — приходится в среднем энергия, равная $3kT$. Энергию моля вещества в кристаллическом состоянии можно найти, умножив среднюю энергию одной частицы на число частиц, помещающихся в узлах кристаллической решетки. Последнее число совпадает с постоянной Авогадро N_A только в случае химически простых веществ. В случае такого, например, вещества, как NaCl, число частиц будет равно $2N_A$, ибо в моле NaCl содержится N_A атомов Na и N_A атомов Cl.

Ограничившись рассмотрением химически простых веществ, образующих атомные или металлические кристаллы, для внутренней энергии моля вещества в кристаллическом состоянии можно написать выражение

$$U_м = N_A \cdot 3kT = 3RT.$$

Приращение внутренней энергии, соответствующее повышению температуры на один кельвин, равно согласно (3.50) теплоемкости при постоянном объеме. Следовательно,

$$C_V = 3R. \tag{4.1}$$

Поскольку объем твердых тел при нагревании меняется мало, их теплоемкость при постоянном давлении незначительно отличается от теплоемкости при постоянном объеме, так что можно положить $C_p \approx C_V$ и говорить просто о теплоемкости твердого тела.

Итак, согласно (4.1) теплоемкость моля химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна $3R$. Это утверждение составляет содержание *закона Дюлонга и Пти*[5]), установленного опытным путем. Закон выполняется с довольно хорошим приближением для многих веществ при комнатной температуре. Однако, например, алмаз имеет при комнатной температуре теплоемкость, равную всего примерно $0,7R$.

Более того, вопреки (4.1) теплоемкость кристаллов зависит от температуры, причем зависимость имеет характер, показанный на рис. 4.11. Вблизи абсолютного нуля

[4]) В случае молекулярных кристаллов дело обстоит сложнее. Молекулы наряду с поступательными колебаниями совершают также крутильные колебания. Кроме того, происходят колебания атомов внутри молекул.

[5]) Пьер Луи Дюлонг (1785–1838) — французский физик и химик, Алекси Терез Пти (1791–1820) — французский физик.

теплоемкость всех тел пропорциональна T^3, и только при достаточно высокой, характерной для каждого вещества температуре начинает выполняться равенство (4.1). У большинства тел это достигается уже при комнатной температуре, у алмаза же теплоемкость достигает значения $3R$ лишь при температуре порядка 1000 °C.

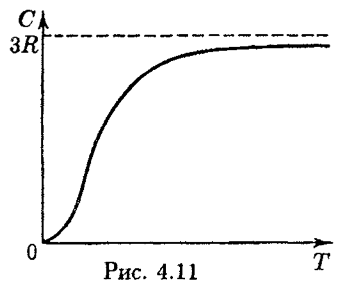


Рис. 4.11

Строгая теория теплоемкости твердых тел, созданная Эйнштейном и Дебаем, учитывает, во-первых, квантование энергии колебательного движения (см. § 2.5). Во-вторых, теория учитывает, что колебания частиц в кристаллической решетке не являются независимыми. Эта теория[6]) находится в хорошем согласии с опытными данными. В частности, для высоких температур она приводит к выражению (4.1).

[6]) Она будет изложена в кн. 5.

Глава 5

Жидкое состояние

5.1. Строение жидкостей

Жидкое состояние, занимая промежуточное положение между газами и кристаллами, сочетает в себе некоторые черты обоих этих состояний. В частности, для жидкостей, как и для кристаллических тел, характерно наличие определенного объема, и вместе с тем жидкость, подобно газу, принимает форму того сосуда, в котором она находится. Далее, для кристаллического состояния характерно упорядоченное расположение частиц (атомов или молекул), в газах в этом смысле царит полный хаос. Согласно рентгенографическим исследованиям в отношении характера расположения частиц жидкости также занимают промежуточное положение. В расположении частиц жидкости наблюдается так называемый ближний порядок.

Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближайших к ней соседей является упорядоченным. Однако по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится все менее упорядоченным, и довольно быстро порядок в расположении частиц полностью исчезает. В кристаллах имеет место дальний порядок: упорядоченное расположение частиц по отношению к любой частице наблюдается в пределах значительного объема.

Наличие в жидкостях ближнего порядка служит причиной того, что структуру жидкостей называют квазикристаллической (кристаллоподобной).

Из-за отсутствия дальнего порядка жидкости, за немногими исключениями, не обнаруживают анизотропии, характерной для кристаллов с их правильным расположением частиц. В жидкостях с удлиненными молекулами наблюдается одинаковая ориентация молекул в пределах значительного объема, чем обусловливается анизотропия оптических и некоторых других свойств. Такие жидкости получили название жидких кристаллов. У них упорядочена только ориентация молекул, взаимное же рас-

положение молекул, как и в обычных жидкостях, дальнего порядка не обнаруживает.

Промежуточным положением жидкостей обусловлено то обстоятельство, что жидкое состояние оказывается особенно сложным по своим свойствам. Поэтому его теория гораздо менее развита, чем теория кристаллического и газообразного состояний.

До сих пор нет вполне законченной и общепризнанной теории жидкостей. Значительные заслуги в разработке ряда проблем теории жидкого состояния принадлежат Френкелю[1]).

Согласно Френкелю тепловое движение в жидкостях имеет следующий характер. Каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия. Время от времени молекула меняет место равновесия, скачком перемещаясь в новое положение, отстоящее от предыдущего на расстояние порядка размеров самих молекул. Таким образом, молекулы лишь медленно перемещаются внутри жидкости, пребывая часть времени около определенных мест. По образному выражению Френкеля, молекулы странствуют по всему объему жидкости, ведя кочевой образ жизни, при котором кратковременные переезды сменяются относительно длинными периодами оседлой жизни.

Длительности этих стоянок весьма различны и беспорядочно чередуются друг с другом, но средняя длительность колебаний около одного и того же положения равновесия оказывается у каждой жидкости определенной величиной, резко убывающей при повышении температуры. В связи с этим при повышении температуры сильно возрастает подвижность молекул, что в свою очередь влечет за собой уменьшение вязкости жидкостей.

Существуют твердые тела, которые во многих отношениях оказываются ближе к жидкостям, чем к кристаллам. Такие тела, называемые *аморфными*, не обнаруживают анизотропии. В расположении их частиц имеется, как и у жидкостей, только ближний порядок. Переход от аморфного твердого тела к жидкости при нагревании осуществляется непрерывно, в то время как переход от кристалла к жидкости совершается скачком (подробнее об этом будет сказано в § 6.6). Все это дает основание рассматривать аморфные твердые тела как переохлажденные

---

[1]) Яков Ильич Френкель (1894–1952) — советский физик-теоретик.

жидкости, частицы которых вследствие сильно возросшей вязкости имеют ограниченную подвижность. Типичным примером аморфного твердого тела служит стекло. К аморфным телам относятся также смолы, битумы и т. п.

5.2. Поверхностное натяжение

Молекулы жидкости располагаются настолько близко друг к другу, что силы притяжения между ними имеют значительную величину. Поскольку взаимодействие быстро убывает с расстоянием, начиная с некоторого расстояния силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Это расстояние r, как мы уже знаем (см. § 1.13), называется **радиусом молекулярного действия**, а сфера радиуса r называется **сферой молекулярного действия**. Радиус молекулярного действия имеет величину порядка нескольких эффективных диаметров молекулы.

Каждая молекула испытывает притяжение со стороны всех соседних с ней молекул, находящихся в пределах сферы молекулярного действия, центр которой совпадает с данной молекулой. Равнодействующая всех этих сил для молекулы, находящейся от поверхности жидкости на расстоянии, превышающем r, очевидно, в среднем равна нулю (рис. 5.1). Иначе обстоит дело, если молекула находится на расстоянии от поверхности, меньшем чем r. Так как плотность пара (или газа, с которым граничит жидкость) во много раз меньше плотности жидкости, выступающая за пределы жидкости часть сферы молекулярного действия будет менее заполнена молекулами, чем остальная часть сферы. В результате на каждую молекулу, находящуюся в поверхностном слое толщины r, будет действовать сила, направленная внутрь жидкости. Величина этой силы растет в направлении от внутренней к наружной границе слоя.

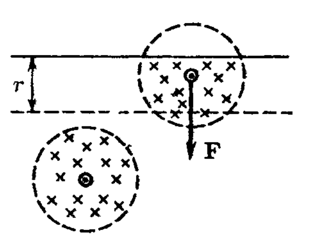


Рис. 5.1

Переход молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой сопровождается совершением над молекулой действующими на нее в поверхностном слое силами отрицательной работы. В результате этого кинетическая энергия молекулы уменьшается, превращаясь в потенциаль-

ную энергию. Подобно этому сила земного тяготения совершает над летящим вверх телом отрицательную работу, что приводит к превращению кинетической энергии тела в потенциальную. При обратном переходе молекулы в глубь жидкости потенциальная энергия, которой обладала молекула в поверхностном слое, переходит в кинетическую энергию.

Итак, молекулы в поверхностном слое обладают дополнительной потенциальной энергией. Поверхностный слой в целом обладает дополнительной энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости.

Поскольку положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии, жидкость, предоставленная самой себе, будет принимать форму с минимальной поверхностью, т. е. форму шара. Обычно мы наблюдаем не жидкости, «предоставленные самим себе», а жидкости, подверженные действию сил земного тяготения. В этом случае жидкость принимает форму, соответствующую минимуму суммарной энергии — энергии в поле сил тяготения и поверхностной энергии.

При увеличении размеров тела объем растет как куб линейных размеров, а поверхность — только как квадрат. Поэтому пропорциональная объему тела энергия в поле тяготения изменяется с размерами тела быстрее, чем поверхностная энергия. У малых капель жидкости преобладающую роль играет поверхностная энергия, вследствие чего такие капли имеют форму, близкую к сферической.

Большие капли жидкости сплющиваются под действием сил тяготения, несмотря на то что поверхностная энергия при этом возрастает. Большие массы жидкости принимают форму сосуда, в который они налиты, с горизонтальной свободной поверхностью.

Из-за наличия поверхностной энергии жидкость обнаруживает стремление к сокращению своей поверхности. Жидкость ведет себя так, как если бы она была заключена в упругую растянутую пленку, стремящуюся сжаться. Следует иметь в виду, что никакой пленки, ограничивающей жидкость снаружи, на самом деле нет. Поверхностный слой состоит из тех же молекул, что и вся жидкость, и взаимодействие между молекулами имеет в поверхностном слое тот же характер, что и внутри жидкости. Дело заключается лишь в том, что молекулы в поверхностном слое обладают дополнительной энергией по сравнению с молекулами внутри жидкости.

Выделим мысленно часть поверхности жидкости, ограниченную замкнутым контуром. Тенденция этого участка к сокращению приводит к тому, что он действует на граничащие с ним участки с силами, распределенными по всему контуру (по третьему закону Ньютона внешние участки поверхностного слоя действуют на рассматриваемую часть поверхности с силами такой же величины, но противоположного направления). Эти силы называются **силами поверхностного натяжения**. Направлена сила поверхностного натяжения по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно к участку контура, на который она действует.

Обозначим силу поверхностного натяжения, приходящуюся на единицу длины контура, через α. Эту величину называют **коэффициентом поверхностного натяжения**. Измеряют ее в ньютонах на метр (в СИ) или в динах на сантиметр (в СГС-системе).

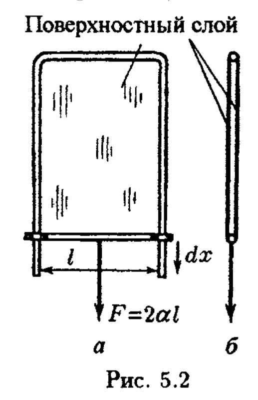


Рис. 5.2

Предположим, что имеется прямоугольная рамка с подвижной перекладиной, затянутая пленкой жидкости (рис. 5.2). Пленка представляет собой тонкий плоский объем жидкости, ограниченный с двух сторон поверхностным слоем (см. рис. 5.2 *б*, на котором рамка показана в разрезе). Вследствие стремления поверхностного слоя к сокращению со стороны пленки будет действовать на перекладину сила, равная $2\alpha l$. Чтобы перекладина находилась в равновесии, к ней нужно приложить внешнюю силу F, равную силе натяжения пленки, т. е. $2\alpha l$. Предположим, что перекладина переместилась крайне медленно в направлении действия силы F на очень малую величину dx. Этот процесс сопровождается совершением жидкостью над перекладиной работы

$$d'A = -2\alpha l\, dx = -\alpha\, dS,$$

где dS — приращение площади поверхностного слоя. При таком увеличении поверхности дополнительное количество молекул переходит из глубины жидкости в поверхностный слой, теряя при этом свою скорость. Поэтому, если бы процесс протекал адиабатически, жидкость слегка охладилась бы. Однако мы предполагали, что процесс протекает

очень медленно (обратимо), вследствие чего температура пленки остается неизменной за счет притока теплоты извне. Таким образом, процесс будет происходить изотермически.

В § 3.6 мы установили, что работа, совершаемая при обратимом изотермическом процессе, равна убыли свободной энергии (см. (3.53)). Следовательно, можно написать, что

$$d'A = -\alpha\, dS = -dF.$$

Полученный результат означает, что при изотермическом увеличении площади поверхностного слоя на dS свободная энергия жидкости возрастает на $dF = \alpha\, dS$. Отсюда вытекает, что коэффициент поверхностного натяжения α представляет собой дополнительную свободную энергию, которой обладает единица площади поверхностного слоя. В соответствии с этим α можно выражать не только в ньютонах на метр (или динах на сантиметр), но и в джоулях на квадратный метр (или в эргах на квадратный сантиметр).

Примеси сильно сказываются на величине поверхностного натяжения. Так, например, растворение в воде мыла уменьшает ее коэффициент поверхностного натяжения почти в полтора раза. Растворение в воде NaCl, напротив, приводит к увеличению α.

С повышением температуры различие в плотностях жидкости и ее насыщенного пара уменьшается (см. § 6.4). В связи с этим уменьшается и коэффициент поверхностного натяжения. При критической температуре[2]) α обращается в нуль.

5.3. Давление под изогнутой поверхностью жидкости

Рассмотрим поверхность жидкости, опирающуюся на некоторый плоский контур (рис. 5.3 *а*). Если поверхность жидкости не плоская, то стремление ее к сокращению приведет к возникновению давления, дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. В случае выпуклой поверхности это дополнительное давление положительно (рис. 5.3 *б*), в случае вогнутой поверхности — отрицательно (рис. 5.3 *в*). В последнем случае

[2]) Определение критической температуры дано в § 6.4.

поверхностный слой, стремясь сократиться, растягивает жидкость.

Добавочное давление, очевидно, должно возрастать с увеличением коэффициента поверхностного натяжения α и кривизны поверхности. Вычислим добавочное давление для сфе-

p_0 $p_0+\Delta p$ $p_0-\Delta p$

а   *б*   *в*

Рис. 5.3

R

Рис. 5.4

рической поверхности жидкости. Для этого рассечем мысленно сферическую каплю жидкости диаметральной плоскостью на два полушария (рис. 5.4). Из-за поверхностного натяжения оба полушария притягиваются друг к другу с силой, равной

$$F = l\alpha = 2\pi R\alpha.$$

Эта сила прижимает друг к другу оба полушария по поверхности $S = \pi R^2$ и, следовательно, обусловливает дополнительное давление

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2} = \frac{2\alpha}{R}. \tag{5.1}$$

Кривизна сферической поверхности всюду одинакова и определяется радиусом сферы R. Очевидно, что чем меньше R, тем больше кривизна сферической поверхности. Кривизну произвольной поверхности принято характеризовать так называемой средней кривизной, которая может оказаться различной для разных точек поверхности.

Средняя кривизна определяется через кривизну нормальных сечений. Нормальным сечением поверхности в некоторой точке называется линия пересечения этой поверхности с плоскостью, проходящей через нормаль к поверхности в рассматриваемой точке. Для сферы любое нормальное сечение представляет собой окружность радиуса R (R — радиус сферы). Величина

$$H = \frac{1}{R}$$

дает кривизну сферы. В общем случае различные нормальные сечения, проведенные через одну и ту же точку, имеют различную кривизну. В геометрии доказывается, что полусумма обратных радиусов кривизны

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{5.2}$$

для любой пары взаимно перпендикулярных нормальных сечений имеет одно и то же значение. Эта величина и есть средняя кривизна поверхности в данной точке.

Радиусы R_1 и R_2 в формуле (5.2) — алгебраические величины. Если центр кривизны нормального сечения находится под данной поверхностью, соответствующий радиус кривизны положителен; если центр кривизны лежит над поверхностью, радиус кривизны отрицателен (рис. 5.5). Таким образом, неплоская поверхность может иметь среднюю кривизну, равную нулю. Для этого нужно, чтобы радиусы кривизны R_1 и R_2 были одинаковы по величине и противоположны по знаку.

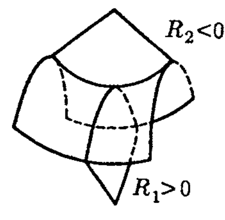


Рис. 5.5

Для сферы $R_1 = R_2 = R$, так что в соответствии с (5.2) $H = 1/R$. Заменив в (5.1) $1/R$ через H, получим, что

$$\Delta p = 2H\alpha. \tag{5.3}$$

Лаплас[3]) доказал, что формула (5.3) справедлива для поверхности любой формы, если под H понимать среднюю кривизну поверхности в той точке, под которой определяется дополнительное давление. Подставив в (5.3) выражение (5.2) для средней кривизны, получим формулу для добавочного давления под произвольной поверхностью:

$$\Delta p = \alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{5.4}$$

Она называется *формулой Лапласа*.

Добавочное давление (5.4) обусловливает изменение уровня жидкости в узких трубках (капиллярах), вследствие чего называется иногда *капиллярным давлением*.

[3]) Пьер Симон Лаплас (1749-1827) — французский астроном, математик и физик.

5.4. Явления на границе жидкости и твердого тела

Все сказанное в § 5.2 об особых условиях, в которых находятся молекулы поверхностного слоя, целиком относится также и к твердым телам. Следовательно, твердые тела, как и жидкости, обладают поверхностным натяжением.

При рассмотрении явлений на границе раздела различных сред следует иметь в виду, что поверхностная энергия жидкости или твердого тела зависит не только от свойств данной жидкости или твердого тела, но и от свойств того вещества, с которым они граничат. Строго говоря, нужно рассматривать суммарную поверхностную энергию α_{12} двух граничащих друг с другом веществ (рис. 5.6). Только если одно вещество газообразно, химически не реагирует с другим веществом и мало в нем растворяется, можно говорить просто о поверхностной энергии (или коэффициенте поверхностного натяжения) второго жидкого или твердого тела.

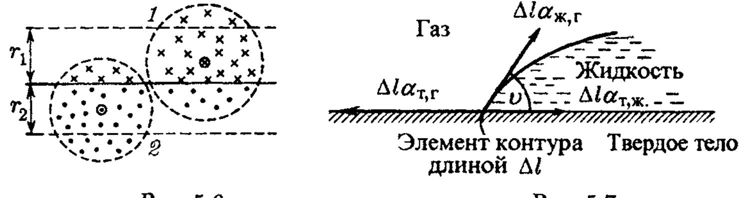


Рис. 5.6 Рис. 5.7

Если граничат друг с другом сразу три вещества: твердое, жидкое и газообразное (рис. 5.7), то вся система принимает конфигурацию, соответствующую минимуму суммарной энергии (поверхностной, в поле сил тяжести и т. п.). В частности, контур, по которому граничат все три вещества, располагается на поверхности твердого тела таким образом, чтобы сумма проекций всех приложенных к каждому элементу контура сил поверхностного натяжения на направление, в котором элемент контура может перемещаться (т. е. на направление касательной к поверхности твердого тела), была равна нулю. Из рис. 5.7 следует, что условие равновесия элемента контура длиной Δl запишется следующим образом:

$$\Delta l \alpha_{т,г} = \Delta l \alpha_{т,ж} + \Delta l \alpha_{ж,г} \cos\vartheta, \tag{5.5}$$

где $\alpha_{т,г}$, $\alpha_{т,ж}$ и $\alpha_{ж,г}$ — коэффициенты поверхностного

натяжения на границах: твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ.

Отсчитываемый внутри жидкости угол ϑ между касательными к поверхности твердого тела и к поверхности жидкости называется *краевым углом*. В соответствии с (5.5)

$$\cos\vartheta = \frac{\alpha_{\text{т,г}} - \alpha_{\text{т,ж}}}{\alpha_{\text{ж,г}}}. \tag{5.6}$$

Краевой угол определяется выражением (5.6) только при условии, что

$$\frac{|\alpha_{\text{т,г}} - \alpha_{\text{т,ж}}|}{\alpha_{\text{ж,г}}} \leq 1. \tag{5.7}$$

Если это условие не выполняется, т. е.

$$|\alpha_{\text{т,г}} - \alpha_{\text{т,ж}}| > \alpha_{\text{ж,г}},$$

ни при каком значении ϑ не может установиться равновесие. Это имеет место в двух случаях.

1) $\alpha_{\text{т,г}} > \alpha_{\text{т,ж}} + \alpha_{\text{ж,г}}$. Как бы ни был мал угол ϑ, сила $\alpha_{\text{т,г}}$ перевешивает две другие (рис. 5.8 *а*). В этом случае жидкость неограниченно растекается по поверхности твердого тела — имеет место *полное смачивание*. Замена поверхности твердое тело–газ двумя поверхностями,

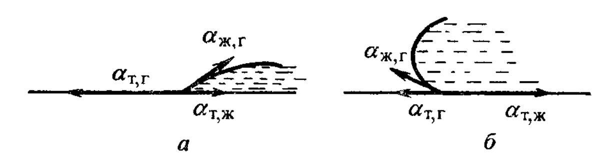


Рис. 5.8

твердое тело–жидкость и жидкость–газ, оказывается энергетически выгодной. При полном смачивании краевой угол равен нулю.

2) $\alpha_{\text{т,ж}} > \alpha_{\text{т,г}} + \alpha_{\text{ж,г}}$. Как бы ни был угол ϑ близок к π, сила $\alpha_{\text{т,ж}}$ перевешивает две другие (рис. 5.8 *б*). В этом случае поверхность, по которой жидкость граничит с твердым телом, стягивается в точку, жидкость отделяется от твердой поверхности — имеет место *полное несмачивание*. Замена поверхности твердое тело–жидкость двумя поверхностями, твердое тело–газ и жидкость–газ, оказывается энергетически выгодной. При полном несмачивании краевой угол равен π.

При соблюдении условия (5.7) краевой угол может оказаться острым или тупым в зависимости от соотношения между $\alpha_{т,г}$ и $\alpha_{т,ж}$. Если $\alpha_{т,г}$ больше $\alpha_{т,ж}$, то $\cos\vartheta > 0$ и угол ϑ — острый (рис. 5.9 *а*). В этом случае имеет место частичное смачивание. Если $\alpha_{т,г}$ меньше $\alpha_{т,ж}$, то $\cos\vartheta < 0$ и угол ϑ — тупой (рис. 5.9 *б*). В этом случае имеет место частичное несмачивание.

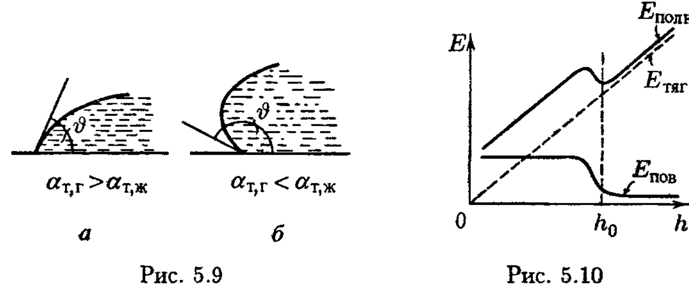


Рис. 5.9

Рис. 5.10

Несмачивание может приводить к любопытным явлениям. Известно, что смазанная жиром иголка или бритвенное лезвие могут держаться на поверхности воды. Объяснение этого, на первый взгляд удивительного, явления проще всего дать, исходя из энергетических соображений. Смазанная жиром поверхность стали не смачивается водой; поверхность соприкосновения сталь–вода обладает гораздо большей энергией, чем поверхность сталь–воздух или воздух–вода. Полное погружение иглы в воду сопровождается увеличением поверхностной энергии от значения $S\alpha_{т,г}$ (сталь–воздух) до значения $S\alpha_{т,ж}$ (сталь–вода), где S — поверхность иглы.

Изменение поверхностной энергии при погружении описывается изображенной на рис. 5.10 кривой $E_{пов}$. Буквой h обозначена высота иглы над дном сосуда; h_0 — высота поверхности жидкости над уровнем дна. Зависимость от h потенциальной энергии иглы в поле земного тяготения $E_{тяг}$ имеет вид прямой, проходящей через начало координат. Полная энергия $E_{полн}$, равная сумме $E_{пов}$ и $E_{тяг}$, имеет минимум при $h = h_0$, что и дает возможность игле плавать на поверхности воды. Если, нажав на иглу, погрузить ее на такую глубину, чтобы полная энергия прошла через максимум и стала уменьшаться, то игла дальше будет погружаться сама и утонет.

Аналогично объясняется возможность «носить воду в решете». Если вода не смачивает решето (этого можно

добиться, покрыв нити, из которых сплетено решето, парафином) и слой воды не очень велик, то небольшое перемещение уровня жидкости вниз (рис. 5.11) будет сопровождаться увеличением поверхностной энергии, превосходящим по величине уменьшение энергии в поле сил тяготения. Поэтому вода будет удерживаться в решете не проливаясь.



Рис. 5.11

5.5. Капиллярные явления

Существование краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. В узкой трубке (капилляре[4]) или в узком зазоре между двумя стенками искривленной оказывается вся поверхность. Если жидкость смачивает стенки, поверхность имеет вогнутую форму, если не смачивает — выпуклую (рис. 5.12). Такого рода изогнутые поверхности жидкости называются **менисками**.

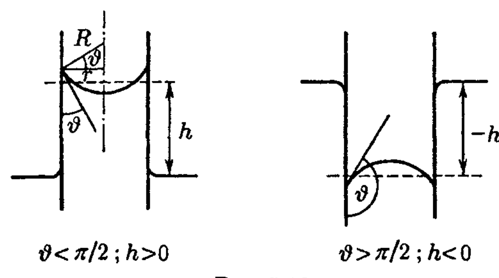


Рис. 5.12

Если капилляр погрузить одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то под искривленной поверхностью в капилляре давление будет отличаться от давления под плоской поверхностью в широком сосуде на величину Δp, определяемую формулой (5.4). В результате при смачивании капилляра уровень жидкости в нем будет выше, чем в сосуде, при несмачивании — ниже.

Изменение высоты уровня жидкости в узких трубках или зазорах получило название **капиллярности**. В

[4]) Лат. capillus означает волос. Капилляр — «трубка, тонкая, как волос».

широком смысле под капиллярными явлениями понимают все явления, обусловленные существованием поверхностного натяжения. В частности, обусловленное поверхностным натяжением давление (5.4) называют, как уже отмечалось, капиллярным давлением.

Между жидкостью в капилляре и широком сосуде устанавливается такая разность уровней h, чтобы гидростатическое давление ρgh уравновешивало капиллярное давление Δp:

$$\rho gh = 2\alpha/R. \tag{5.8}$$

В этой формуле α — поверхностное натяжение на границе жидкость–газ, R — радиус кривизны мениска. Радиус кривизны мениска R можно выразить через краевой угол ϑ и радиус капилляра r. В самом деле, из рис. 5.12 видно, что $R = r/\cos\vartheta$. Подставив это значение в (5.8) и разрешив получившееся уравнение относительно h, приходим к формуле

$$h = 2\alpha\cos\vartheta/(\rho gr). \tag{5.9}$$

В соответствии с тем, что смачивающая жидкость поднимается по капилляру, а несмачивающая — опускается, формула (5.9) дает в случае

$$\vartheta < \pi/2 \quad (\cos\vartheta > 0)$$

положительные h и в случае

$$\vartheta > \pi/2 \quad (\cos\vartheta < 0)$$

отрицательные h.

При выводе выражения (5.9) мы предполагали, что форма мениска является сферической. Формулу для h можно получить также на основании энергетических соображений, причем не возникает необходимости делать какие-либо специальные предположения о форме мениска. Равновесное положение мениска будет соответствовать минимуму энергии E системы жидкость–капилляр. Эта энергия слагается из поверхностной энергии на границах жидкость–стенка, жидкость–газ и стенка–газ, а также из потенциальной энергии жидкости в поле земного тяготения.

Найдем приращение энергии dE, соответствующее приращению высоты поднятия жидкости в капилляре dh. При возрастании высоты на dh поверхность соприкосновения жидкости со стенкой капилляра увеличивается на $2\pi r\,dh$, вследствие чего энергия получает приращение,

равное $2\pi r\alpha_{\text{т,ж}}\,dh$. Одновременно уменьшается поверхность соприкосновения стенки с газом, что сопровождается приращением энергии, равным $-2\pi r\alpha_{\text{т,г}}\,dh$. Потенциальная энергия в поле земного тяготения получает приращение, равное силе тяжести, действующей на заштрихованный объем жидкости (рис. 5.13), умноженной на h, т. е. равное $g\rho\pi r^2 h\,dh$. Изменением уровня жидкости в широком сосуде можно пренебречь. Таким образом,

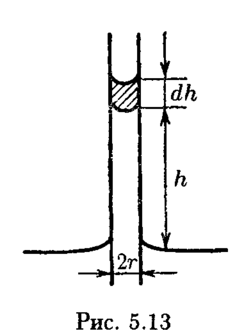


Рис. 5.13

$$dE = 2\pi r(\alpha_{\text{т,ж}} - \alpha_{\text{т,г}})\,dh + g\rho\pi r^2 h\,dh.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{dE}{dh} = 2\pi r(\alpha_{\text{т,ж}} - \alpha_{\text{т,г}}) + g\rho\pi r^2 h.$$

Приравняв эту производную нулю, получим условие равновесия, из которого вытекает, что

$$h = \frac{2(\alpha_{\text{т,г}} - \alpha_{\text{т,ж}})}{\rho g r}. \tag{5.10}$$

В соответствии с формулой (5.6)

$$\alpha_{\text{т,г}} - \alpha_{\text{т,ж}} = \alpha_{\text{ж,г}} \cos\vartheta.$$

Произведя в (5.10) такую замену и обозначив $\alpha_{\text{ж,г}}$ просто α, получим формулу (5.9).

Глава 6

Фазовые равновесия и превращения

6.1. Введение

В термодинамике фазой называется совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы. Поясним понятие фазы на следующих примерах. В закрытом сосуде находится вода и над ней смесь воздуха и паров воды. В этом случае мы имеем дело с системой, состоящей из двух фаз: одну фазу образует вода, вторую — смесь воздуха и паров воды. Если в воду добавить несколько кусочков льда, то все эти кусочки образуют третью фазу. Различные кристаллические модификации какого-либо вещества также представляют собой разные фазы. Так, например, алмаз и графит являются различными твердыми фазами углерода.

При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой. Равновесие двух фаз может иметь место лишь в определенном интервале температур, причем каждому значению температуры T соответствует вполне определенное давление p, при котором возможно равновесие. Таким образом, состояния равновесия двух фаз изобразятся на диаграмме (p, T) линией

$$p = f(T). \tag{6.1}$$

Три фазы одного и того же вещества (твердая, жидкая и газообразная или жидкая и две твердые) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме (p, T) соответствует точка, называемая *тройной*. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно. В термодинамике доказывается в согласии с опытом, что равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно.

Переход из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количества теплоты, которое называется *скрытой теплотой*

превращения или просто теплотой превращения. Такие переходы называются фазовыми переходами первого рода. Существуют переходы из одной кристаллической модификации в другую, которые не связаны с поглощением или выделением теплоты. Такие переходы называются фазовыми переходами второго рода[1]). Мы ограничимся рассмотрением только переходов первого рода.

6.2. Испарение и конденсация

В жидких и твердых телах при любой температуре имеется некоторое количество молекул, энергия которых оказывается достаточной для того, чтобы преодолеть притяжение к другим молекулам, покинуть поверхность жидкости или твердого тела и перейти в газообразную фазу. Переход жидкости в газообразное состояние называется испарением, переход в газообразное состояние твердого тела носит название сублимации.

Все твердые тела без исключения в той или иной степени сублимируют. У одних веществ, таких, например, как углекислота, процесс сублимации протекает с заметной скоростью; у других веществ этот процесс при обычных температурах столь незначителен, что практически не обнаруживается.

При испарении и сублимации тело покидают наиболее быстрые молекулы, вследствие чего средняя энергия оставшихся молекул уменьшается и тело охлаждается. Чтобы поддерживать температуру испаряющегося (или сублимирующегося) тела неизменной, к нему нужно непрерывно подводить теплоту. Количество теплоты q, которое необходимо сообщить единице массы вещества для того, чтобы превратить ее в пар, находящийся при той же температуре, какую имело вещество до испарения, называется удельной теплотой испарения (или сублимации).

При конденсации теплота, затраченная при испарении, отдается обратно: образующаяся при конденсации жидкость (или твердое тело) нагревается.

---

[1]) Фазовые переходы второго рода не исчерпываются переходами между различными кристаллическими модификациями. К их числу принадлежит переход в сверхпроводящее состояние, совершаемый в отсутствие магнитного поля, а также переход между двумя жидкими фазами гелия, называемыми гелий-I и гелий-II.

Рассмотрим процесс установления равновесия между жидкостью и ее паром. Возьмем герметичный сосуд, частично заполненный жидкостью (рис. 6.1), и допустим, что первоначально из пространства над жидкостью вещество было полностью удалено. Вследствие процесса испарения пространство над жидкостью станет наполняться молекулами. Молекулы, перешедшие в газообразную фазу, двигаясь хаотически, ударяются о поверхность жидкости, причем часть таких ударов будет сопровождаться переходом молекул в жидкую фазу. Число молекул, переходящих в единицу времени в жидкую фазу, очевидно, пропорционально числу ударяющихся о поверхность молекул, которое в свою очередь пропорционально $n\langle v\rangle$ (см. (2.23)), т. е. растет с давлением p. Следовательно, наряду с испарением протекает обратный процесс перехода молекул из газообразной в жидкую фазу, причем интенсивность его растет по мере увеличения плотности молекул в пространстве над жидкостью. При достижении некоторого, вполне определенного (для данной температуры) давления количества молекул, покидающих жидкость и возвращающихся в нее, станут равны. Начиная с этого момента плотность пара перестает изменяться. Между жидкостью и паром установится подвижное равновесие, которое будет существовать до тех пор, пока не изменится объем или температура системы. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется н а с ы щ е н н ы м. Давление, при котором наблюдается равновесие, называется д а в л е н и е м (у п р у г о с т ь ю) н а с ы щ е н н о г о п а р а.

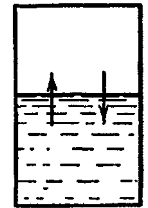


Рис. 6.1

Число молекул, покидающих жидкость в единицу времени, сильно растет с температурой. Число молекул, ударяющихся о поверхность жидкости, зависит от температуры в меньшей степени (через $\langle v\rangle$ как $\sqrt{T}$). Поэтому при повышении температуры равновесие между фазами нарушается, и в течение некоторого времени поток молекул в направлении жидкость $\rightarrow$ пар будет превышать поток в направлении пар $\rightarrow$ жидкость. Это продолжается до тех пор, пока возрастание давления не приведет снова к установлению подвижного равновесия. Таким образом, давление, при котором устанавливается подвижное равновесие между жидкостью и паром, т. е. давление насыщенных паров, оказывается зависящим от температуры. Вид этой

зависимости показан на рис. 6.2. Смысл обозначений $T_{кр}$ и $p_{кр}$ выяснится в § 6.4; *Тр.* — тройная точка (§ 6.8).

Если увеличить объем сосуда, давление пара упадет и равновесие будет нарушено. В результате превратится в пар дополнительное количество жидкости, такое, чтобы давление снова стало равным $p_{н.п}$. Аналогично уменьшение объема приведет к превращению некоторого количества пара в жидкость.

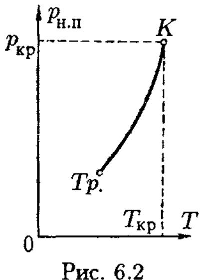


Рис. 6.2

Все сказанное о равновесии между жидкостью и газом справедливо и для системы твердое тело–газ. Каждой температуре соответствует определенное значение давления, при котором устанавливается подвижное равновесие между твердым телом и газом. Для многих тел, таких, например, как твердые металлы, это давление при обычных температурах настолько мало, что не может быть обнаружено самыми чувствительными приборами.

6.3. Равновесие жидкости и насыщенного пара

Рассмотрим процесс сжатия вещества при постоянной температуре. Первоначально вещество предполагается газообразным. Вначале по мере уменьшения объема давление газа будет расти (рис. 6.3). По достижении объема $V_г$ давление перестанет изменяться, а вещество перестанет быть однородным — часть газа конденсируется в жидкость. Происходит расслоение вещества на две фазы: жидкую и газообразную. По мере дальнейшего уменьшения объема все большая часть вещества переходит в жидкую фазу, причем переход осуществляется при постоянном давлении $p_{н.п}$ (давлении насыщенного пара). После того как процесс конденсации вещества заканчивается (это происходит при достижении объема $V_ж$), дальнейшее уменьшение объема начинает сопровождаться быстрым ростом давления.

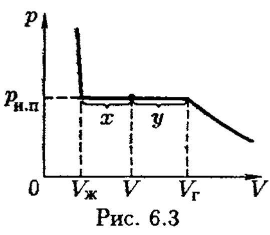


Рис. 6.3

На рис. 6.3 $V_г$ есть объем, занимаемый веществом в газообразном состоянии при давлении $p_{н.п}$, $V_ж$ — объем вещества в жидком состоянии при том же давлении. При любом промежуточном значении объема V часть вещества

с массой $m_ж$ будет находиться в жидком, а часть с массой $m_п$ — в парообразном состоянии. Найдем отношение $m_ж/m_п$.

Назовем удельным объемом V' объем единицы массы вещества. Тогда, если масса вещества равна m, удельные объемы насыщенного пара и жидкости при давлении $p_{н.п}$ будут равны

$$V'_п = \frac{V_г}{m}, \quad V'_ж = \frac{V_ж}{m}. \tag{6.2}$$

В состоянии, при котором масса жидкой фазы равна $m_ж$, а масса пара равна $m_п$, на долю жидкости будет приходиться объем $V'_ж m_ж$, а на долю насыщенного пара — объем $V'_п m_п$. В сумме оба эти объема должны быть равны объему V:

$$V = V'_ж m_ж + V'_п m_п.$$

Подставив сюда выражения (6.2) для удельных объемов и заменив массу m суммой $m_ж + m_п$, получим

$$V = V_ж \frac{m_ж}{m_ж + m_п} + V_г \frac{m_п}{m_ж + m_п}.$$

Отсюда

$$\frac{m_ж}{m_п} = \frac{V_г - V}{V - V_ж} = \frac{y}{x} \tag{6.3}$$

(см. рис. 6.3). Таким образом, отношение масс жидкости и насыщенного пара в двухфазном состоянии равно отношению отрезков, на которые делит горизонтальный участок изотермы точка, изображающая состояние.

Отметим, что при температурах, далеких от критической (о критической температуре речь идет в следующем параграфе), различие между объемами жидкости и пара бывает намного больше, чем показанное на рис. 6.3. Например, удельный объем насыщенного водяного пара при 100 °C в 1600 раз превышает удельный объем жидкой воды при той же температуре.

Итак, на диаграмме (p, V) состояниям равновесия между жидкостью и ее насыщенным паром соответствует горизонтальный участок изотермы. Этот результат является общим для всех двухфазных состояний — на изотерме, изображенной в переменных p и V, двухфазной системе соответствует горизонтальный участок. Концы этого участка отвечают объемам V_1 и V_2, занимаемым веществом в первой и второй фазах. Этими фазами могут быть

жидкость и насыщенный пар, либо жидкость и кристаллы (см. далее рис. 6.14), либо, наконец, две кристаллические модификации одного и того же вещества. Во всех случаях справедливо соотношение, аналогичное (6.3):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1}$$

(m_1 и m_2 — массы вещества в первой и второй фазах).

6.4. Критическое состояние

На рис. 6.4 приведены изотермы для нескольких значений температуры. Из рисунка видно, что с повышением температуры горизонтальный участок изотермы сокращается, стягиваясь в точку при температуре $T_{кр}$, называемой критической. Соответственно уменьшается различие

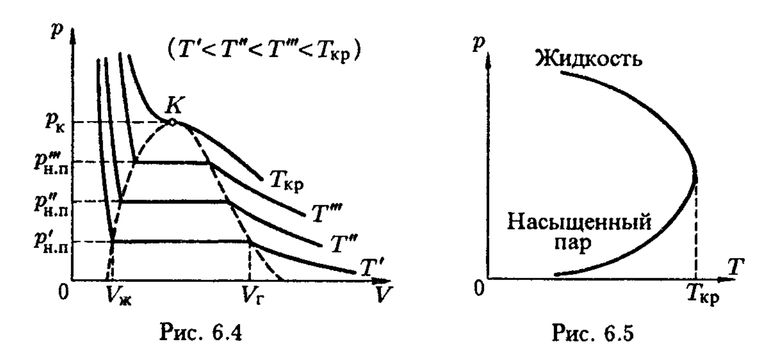


Рис. 6.4 Рис. 6.5

в удельных объемах, а следовательно, и в плотностях жидкости и насыщенного пара. При критической температуре это различие полностью исчезает. Одновременно исчезает всякое различие между жидкостью и паром. Температурный ход плотности жидкости и насыщенного пара показан на рис. 6.5.

Точка K, являющаяся пределом, к которому приближаются горизонтальные отрезки изотерм при стремлении температуры к критическому значению $T_{кр}$, именуется критической точкой. Состояние, изображаемое точкой K, называется критическим состоянием вещества. Объем $V_{кр}$, давление $p_{кр}$ и температура $T_{кр}$, отвечающие критическому состоянию, называются кри-

тическими величинами. Для критической изотермы точка K служит точкой перегиба. Касательная к изотерме в точке K расположена параллельно оси V.

Из рис. 6.4 следует, что давление насыщенного пара растет с температурой, достигая при критической температуре значения $p_{кр}$. При температурах выше критической понятие насыщенного пара теряет смысл. Поэтому кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры заканчивается в критической точке (см. рис. 6.2).

Если провести линию через крайние точки горизонтальных участков изотерм (рис. 6.4), получается колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. При температурах выше критической вещество при любом давлении оказывается однородным. При таких температурах никаким сжатием не может быть осуществлено ожижение вещества.

Понятие критической температуры впервые было введено Менделеевым[2]) в 1860 г. Менделеев назвал ее температурой абсолютного кипения жидкости и рассматривал как ту температуру, при которой исчезают силы сцепления между молекулами и жидкость превращается в пар, независимо от давления и занимаемого ею объема.

Колоколообразная кривая и участок критической изотермы, лежащий слева от точки K, делят диаграмму (p, V) на три области (рис. 6.6). Наклонной штриховкой по-

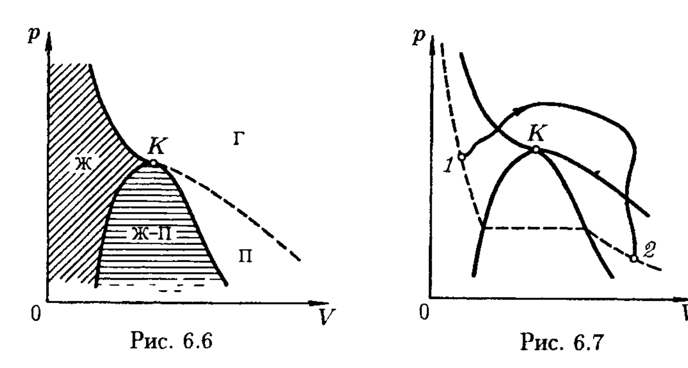


Рис. 6.6 Рис. 6.7

мечена область однородных жидких состояний вещества. Под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний и, наконец, область, лежащая справа

[2]) Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907) — русский химик.

от колоколообразной кривой и верхней ветви критической изотермы, представляет собой область однородных газообразных состояний вещества. В последней можно особо выделить часть, лежащую под правой ветвью критической изотермы, назвав ее областью пара. Любое состояние в этой области отличается от остальных газообразных состояний в том отношении, что при изотермическом сжатии вещество, первоначально находившееся в таком состоянии, претерпевает процесс ожижения. Вещество, находящееся в одном из состояний при температуре выше критической, не может быть ожижено никаким сжатием. Разделение газообразных состояний на газ и пар не является общепринятым.

Выбрав процесс перехода так, чтобы он не пересекал двухфазную область (рис. 6.7), можно осуществить переход из жидкого состояния в газообразное (или обратно) без расслаивания вещества на две фазы. В этом случае в процессе перехода вещество будет все время оставаться однородным.

6.5. Пересыщенный пар и перегретая жидкость

В § 1.13 приведено уравнение (1.64), предложенное Ван-дер-Ваальсом для описания состояния газов при больших плотностях. На рис. 6.8 изображены изотермы Ван-дер-Ваальса, т.е. кривые, описываемые уравнением (1.64), для нескольких температур. Характерным для этих изо-

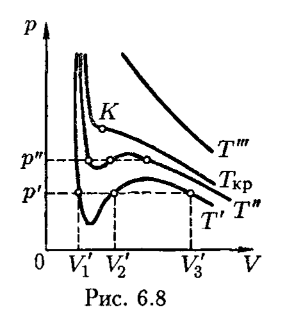


Рис. 6.8

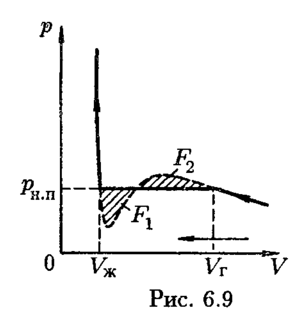


Рис. 6.9

терм является то, что при температурах, не превышающих значение $T_{кр}$, у кривых имеется S-образный завиток, в области которого заданному значению давления соответствуют три различных значения объема. У реальных изотерм (см. рис. 6.4) такого завитка нет, вместо него

у них имеется прямолинейный горизонтальный участок. На рис. 6.9 наложены одна на другую реальная изотерма и изотерма Ван-дер-Ваальса. Оказывается, что уравнение Ван-дер-Ваальса довольно хорошо описывает ход изотермы при объемах, больших $V_г$. При объемах, меньших $V_ж$, ход реальной изотермы также примерно следует уравнению Ван-дер-Ваальса. Таким образом, это уравнение охватывает не только газообразное, но и жидкое состояние вещества.

Из сопоставления изотермы Ван-дер-Ваальса с реальной изотермой вытекает, что эти изотермы примерно совпадают на участках, отвечающих однофазным состояниям вещества, но ведут себя совершенно различным образом в области расслоения на две фазы. Вместо S-образного завитка на изотерме Ван-дер-Ваальса реальная изотерма имеет в этой области прямолинейный горизонтальный участок, который располагается так, что охватываемые завитком площади F_1 и F_2 (рис. 6.9) одинаковы.

Расслоение на две фазы объясняется неустойчивостью однородных состояний, отвечающих завитку *1–2–3–4* (рис. 6.10). Неустойчивость состояний на участке *2–3* становится очевидной, если учесть, что на этом участке производная dp/dV положительна. Следовательно, вещество, способное пройти последовательность состояний *2–3*, обладало бы совершенно противоестественными свойствами: увеличение объема газа сопровождалось бы не уменьшением, а ростом давления. На участках *1–2* и *3–4* значение dp/dV отрицательно, так что, казалось бы, эти участки могли бы реализоваться.

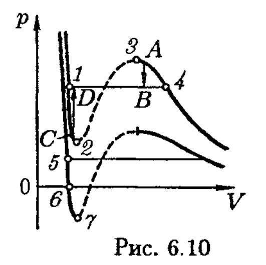


Рис. 6.10

Действительно, при известных условиях состояния, соответствующие этим участкам, могут осуществляться. Правда, они не вполне устойчивы: достаточно, например, в состоянии A попадания в пар пылинки, чтобы все вещество распалось на две фазы и перешло в состояние B (см. указанный стрелкой переход $A \to B$ на рис. 6.10). Подобные не вполне устойчивые состояния называются **метастабильными**. Вещество в состояниях *1–2* называется **перегретой жидкостью**, вещество в состояниях *3–4* называется **пересыщенным паром**.

При достаточно низких температурах нижняя часть завитка изотермы Ван-дер-Ваальса пересекает ось V и переходит в область отрицательных давлений (см. нижнюю изотерму на рис. 6.10). Вещество под отрицательным давлением, очевидно, находится в состоянии не сжатия, а растяжения. Такие состояния также могут быть при известных условиях реализованы. Таким образом, участок *5–6* на нижней изотерме соответствует перегретой, а участок *6–7* — растянутой жидкости.

Рассмотрим условия, при которых могут быть осуществлены метастабильные состояния. Начнем с пересыщенного пара. Если пар совершенно не содержит посторонних включений, конденсация его в жидкость начаться не может. Для образования капельки необходимо, чтобы большое число молекул одновременно сблизилось на расстояния того же порядка, что и расстояния между молекулами в жидкости, а это совершенно невероятно. Для возникновения конденсации необходимо наличие так называемых центров конденсации, которые улавливают подлетающие к ним молекулы и переводят их в конденсированную фазу. Центрами конденсации могут служить пылинки, капельки жидкости и, в особенности, заряженные частицы (ионы).

Таким образом, если пар тщательно очистить от посторонних включений и ионов, то он может находиться при давлении, превышающем давление насыщенных паров $p_{\text{н.п}}$ при данной температуре. Такое состояние будет метастабильным: достаточно возникнуть хотя бы одному центру конденсации, как состояние пересыщенного пара будет нарушено и вещество перейдет в двухфазное состояние.

Практически пересыщенный пар можно получить, подвергнув непересыщенный пар резкому расширению. Быстрое расширение происходит без теплообмена с внешней средой и сопровождается охлаждением пара. Точка, изображающая состояние пара, перемещается при этом по адиабате. Адиабата, как было показано в § 1.10, идет круче, чем изотерма, вследствие чего пар из стабильного состояния *1*, соответствующего температуре T_1 (рис. 6.11), может перейти в метастабильное состояние *2*, соответствующее более низкой температуре T_2. Такой процесс используется в камере Вильсона[3]) — приборе, пред-

[3]) Чарльз Томсон Рис Вильсон (1869–1959) — английский физик.

назначенном для наблюдения следов заряженных частиц (например, α-частиц). Содержащийся в камере Вильсона воздух, насыщенный парами воды или спирта, подвергается резкому расширению. В результате воздух охлаждается и пары оказываются в состоянии пересыщения.

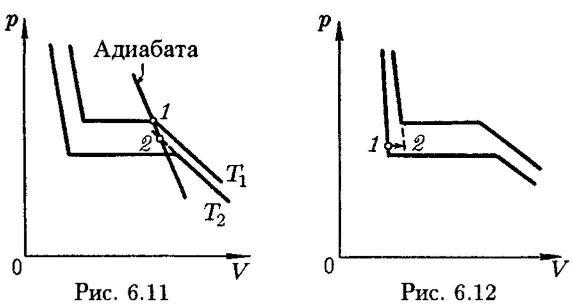


Рис. 6.11 Рис. 6.12

Влетевшая в камеру частица вызывает ионизацию молекул на своем пути. Пересыщенный пар конденсируется на возникших ионах в мелкие капельки, образуя хорошо видимый след.

Рассмотрим условия получения перегретой жидкости. Процесс бурного парообразования (т. е. кипения) может, как и процесс конденсации, происходить на инородных включениях, например на песчинках или пузырьках газа, растворенного в жидкости. Если жидкость тщательно очистить от твердых включений и растворенных в ней газов, то путем нагревания ее можно перевести в состояние с давлением, меньшим $p_{\text{н.п}}$ при данной температуре, без того, чтобы жидкость вскипала. Это и будет состояние перегретой жидкости.

Переход жидкости из обычного состояния в перегретое показан на рис. 6.12 (см. показанный стрелкой переход *1*–*2*). Состояние перегретой жидкости является метастабильным. Достаточно бросить в перегретую жидкость песчинку для того, чтобы жидкость вскипела и вещество перешло в стабильное двухфазное состояние (см. переход $C \to D$ на рис. 6.10).

Растянутую жидкость, например ртуть, можно получить следующим образом. Если погрузить в ртуть запаянную с одного конца длинную стеклянную трубку и, повернув ее запаянным концом вверх, осторожно вытаскивать наружу, то в такой трубке можно получить столб ртути, значительно превышающий 760 мм. Следовательно, ртуть

в трубке будет удерживаться не силой атмосферного давления, а имеющимся между молекулами сцеплением. Ртуть в трубке будет находиться в состоянии растяжения, т. е. под отрицательным давлением.

6.6. Плавление и кристаллизация

Переход кристаллического тела в жидкое состояние происходит при определенной для каждого вещества температуре и требует затраты некоторого количества теплоты, называемого теплотой плавления.

Если веществу, первоначально находившемуся в кристаллическом состоянии, сообщать каждую секунду одно и то же количество теплоты, то изменение температуры тела со временем будет таким, как показано на рис. 6.13. Вначале температура тела все время растет. По достижении температуры плавления $T_{пл}$ (точка *1* на рис. 6.13), несмотря на то что к телу по-прежнему продолжает подводиться теплота, температура его перестает изменяться. Одновременно начинается процесс плавления твердого тела, в ходе которого все новые и новые порции вещества превращаются в жидкость. После того как процесс плавления будет закончен и все вещество полностью перейдет в жидкое состояние (точка *2* на рис. 6.13), температура снова начнет повышаться.

Кривая нагревания аморфного тела выглядит иначе (см. штриховую кривую на рис. 6.13). При равномерном подводе теплоты температура аморфного тела непрерывно растет. Для аморфных тел нет определенной температуры перехода в жидкое состояние. Этот переход совершается непрерывно, а не скачком. Можно лишь указать интервал температур, в пределах которого происходит размягчение тела. Это объясняется тем, что жидкости и аморфные тела различаются лишь степенью подвижности молекул, — аморфные тела, как уже отмечалось, представляют собой сильно переохлажденные жидкости.

Температура плавления зависит от давления. Таким образом, переход из кристаллического в жидкое состояние происходит при вполне определенных условиях, характеризуемых значениями давления и температуры. Совокупности этих значений соответствует кривая на диаграмме (p, T), которую принято называть кривой плавления. Кривая плавления идет очень круто. Для того, например, чтобы изменить на 1 К температуру таяния льда, необходимо изменить давление на 132 атм.

Точки кривой плавления определяют условия, при которых кристаллическая и жидкая фазы могут находиться в равновесии друг с другом. Такое равновесие возможно при любом соотношении между массами жидкости и кристаллов, т. е. при значениях объема системы, заключенных в пределах от $mV'_т$ до $mV'_ж$, где m — масса системы, а $V'_т$ и $V'_ж$ — удельные объемы твердой и жидкой фаз. Поэтому каждой точке кривой плавления соответствует на диаграмме (p, V) отрезок горизонтальной прямой. Поскольку вещество в состояниях, изображаемых точками

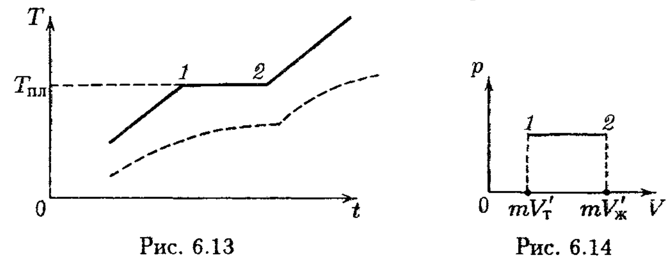


Рис. 6.13

Рис. 6.14

этого отрезка, имеет одну и ту же температуру, прямая *1–2* на рис. 6.14 представляет собой участок изотермы, соответствующий двухфазным состояниям вещества (ср. с горизонтальными участками изотерм на рис. 6.4).

Обратный плавлению процесс кристаллизации протекает следующим образом. При охлаждении жидкости до температуры, при которой твердая и жидкая фазы могут находиться в равновесии при данном давлении (т. е. до той же температуры, при которой происходило плавление), начинается одновременный рост кристалликов вокруг так называемых з а р о д ы ш е й или ц е н т р о в к р и с т а л л и з а ц и и. Разрастаясь все более, отдельные кристаллики в конце концов смыкаются друг с другом, образуя поликристаллическое твердое тело.

Центрами кристаллизации могут служить взвешенные в жидкости твердые частицы. Тщательно очищенную от таких частиц жидкость можно охладить ниже температуры кристаллизации без того, чтобы началось образование кристалликов. Состояние такой переохлажденной жидкости является метастабильным. Обычно достаточно попасть в такую жидкость пылинке, для того чтобы она распалась на жидкость и кристаллы, находящиеся при равновесной температуре. Однако в некоторых случаях при больших переохлаждениях подвижность молекул жид-

кости оказывается столь незначительной, что метастабильное состояние может сохраняться очень долго. Жидкость в таких случаях обладает весьма малой текучестью и представляет собой аморфное твердое тело.

Процесс кристаллизации сопровождается выделением такого же количества теплоты, какое поглощается при плавлении.

6.7. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

В предыдущих параграфах мы выяснили, что две любые фазы вещества могут находиться в равновесии лишь при определенном давлении, которое зависит от температуры. Общий вид этой зависимости можно получить, воспользовавшись понятием энтропии. Для этого рассмотрим цикл Карно для системы, состоящей из находящихся в равновесии двух фаз данного вещества.

На диаграмме (p, V) цикл Карно для двухфазной системы имеет вид, показанный на рис. 6.15 (температуры нагревателя и холодильника предполагаются различающимися на очень малую величину ΔT). Цифрами *1* и *2* помечены крайние точки горизонтального участка изотермы с температурой T. Состояния *1* и *2* являются однофазными состояниями. Все промежуточные точки отрезка *1–2* изображают двухфазные состояния, отличающиеся друг от друга распределением массы вещества между первой и второй фазами.

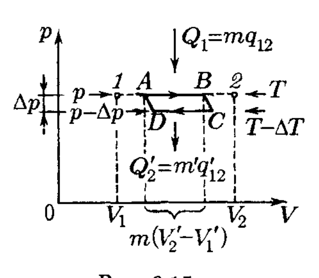


Рис. 6.15

Изотермический процесс $A \to B$ сопровождается фазовым превращением некоторой массы вещества m. При этом объем вещества получает приращение, равное $m(V_2' - V_1')$, где V_1' и V_2' — удельные объемы первой и второй фаз. Для того чтобы такое превращение могло произойти веществу нужно сообщить количество теплоты Q_1, равное mq_{12}, где q_{12} — удельная теплота, поглощаемая при переходе из состояния *1* в состояние *2* при температуре T. Теплота Q_1 представляет собой ту теплоту, которую получает система в ходе цикла от нагревателя. Холодильнику теплота отдается в ходе изотермического процесса $C \to D$. Количество отданной теплоты равно $Q_2' = m'q_{12}'$,

где q'_{12} — теплота перехода *1–2* при температуре $T - \Delta T$, а m' — масса вещества, претерпевающая фазовое превращение в ходе процесса $C \to D$. Эта величина несколько отличается от m, так как некоторая масса вещества претерпевает фазовые превращения в ходе адиабатических процессов.

На изотермическом участке A–B энтропия системы получает приращение ΔS_1, равное Q_1/T, На изотермическом участке C–D приращение энтропии равно

$$\Delta S_2 = -Q'_2/(T - \Delta T).$$

В ходе адиабатических процессов B–C и D–A энтропия не изменяется. Полное приращение энтропии за цикл равно нулю. Следовательно,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T} - \frac{Q'_2}{T - \Delta T} = 0.$$

Отсюда

$$(Q_1 - Q'_2)T = Q_1\,\Delta T. \qquad (6.4)$$

Согласно (3.3) $Q_1 - Q'_2$ равно работе, совершаемой за цикл. Эту работу можно найти, вычислив площадь цикла. Приближенно площадь цикла можно считать равной $m(V'_2 - V'_1)\,\Delta p$ (см. рис. 6.15). Таким образом, мы приходим к соотношению

$$Q_1 - Q'_2 \approx m(V'_2 - V'_1)\,\Delta p. \qquad (6.5)$$

В пределе при Δp, стремящемся к нулю (для чего необходимо, чтобы ΔT также стремилось к нулю), соотношение (6.5) превращается в строгое равенство.

Подставим в (6.4) вместо $Q_1 - Q'_2$ выражение (6.5). Кроме того, заменим Q_1 на mq_{12}. В результате получим, что $m(V'_2 - V'_1)T\,\Delta p \approx mq_{12}\,\Delta T$. Отсюда

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}.$$

Наконец, совершив предельный переход $\Delta T \to 0$, придем к строгому равенству

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}. \qquad (6.6)$$

Полученное соотношение называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса[4]. Оно связывает производную от равновесного давления по температуре с теплотой перехода, температурой и разностью удельных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Согласно (6.6) знак производной dp/dT зависит от того, каким изменением объема — возрастанием или уменьшением — сопровождается фазовый переход, происходящий при поглощении тепла. При испарении жидкости или твердого тела объем всегда возрастает, поэтому dp/dT для кривой испарения, а также для кривой сублимации может быть только положительной: повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления.

При плавлении объем, как правило, возрастает, так что $dp/dT > 0$: увеличение давления приводит к повышению температуры плавления. Однако у некоторых веществ, к числу которых принадлежит и вода, объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы ($V_2' < V_1'$)[5]. В этом случае $dp/dT < 0$: увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Подвергнув лед сильному сжатию, можно, не повышая температуры выше 0 °C, вызвать его плавление.

Температура перехода из одной кристаллической модификации в другую будет повышаться или понижаться с ростом давления в зависимости от того, какая из твердых фаз обладает большим удельным объемом.

6.8. Тройная точка. Диаграмма состояния

Возьмем вещество в виде жидкости и находящегося с ней в равновесии насыщенного пара и, не изменяя объема, станем отнимать от него теплоту. Этот процесс будет сопровождаться понижением температуры вещества и соответствующим уменьшением давления. Поэтому точка, изображающая состояние вещества на диаграмме (p, T), перемещается вниз по кривой испарения (рис. 6.16). Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура кристаллизации вещества, отвечающая равновес-

---

[4]) Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799–1864) — французский физик и инженер. (О Клаузиусе см. подстрочное примечание на с 105.)

[5]) Известно, что вода при замерзании увеличивается в объеме. По этой причине лед имеет меньшую плотность, чем вода.

ному значению давления. Обозначим эту температуру $T_{тр}$. Все время, пока идет процесс кристаллизации, температура и давление остаются неизменными. Отводимая при этом теплота представляет собой теплоту, выделяющуюся при кристаллизации.

Температура $T_{тр}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{тр}$ — единственные значения температуры и давления, при которых могут находиться в равновесии три фазы вещества: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующая точка на диаграмме (p, T) называется **тройной точкой**. Таким образом, тройная точка определяет условия, при которых могут находиться в равновесии одновременно три фазы вещества.

По окончании процесса кристаллизации в равновесии будут находиться твердая и газообразная фазы. Если продолжать отнимать от вещества теплоту, то температура снова начнет понижаться. Соответственно уменьшается давление паров, находящихся в равновесии с кристаллической фазой. Точка, изображающая состояние вещества, перемещается вниз по кривой сублимации.

Температура тройной точки есть температура, при которой плавится вещество, находясь под давлением, равным $p_{тр}$. При других давлениях температура плавления будет иной. Связь между давлением и температурой плавления изобразится кривой плавления, начинающейся в тройной точке. Таким образом, тройная точка оказыва-



Рис. 6.16 Рис. 6.17

ется лежащей на пересечении трех кривых, определяющих условия равновесия двух фаз: твердой и жидкой, жидкой и газообразной и, наконец, твердой и газообразной. В зависимости от соотношения между удельными объемами твердой и жидкой фаз кривая плавления идет либо так, как на рис. 6.16 $(dp/dT > 0)$, либо так, как на рис. 6.17 $(dp/dT < 0)$.

Кривые плавления, испарения и сублимации разбивают координатную плоскость на три области. Слева от кривых сублимации и плавления лежит область твердой фазы, между кривыми плавления и испарения заключена область жидких состояний и, наконец, справа от кривых испарения и сублимации простирается область газообразных состояний вещества.

Любая точка в одной из этих областей изображает соответствующее однофазное состояние вещества (все время имеются в виду только равновесные состояния, т. е. такие состояния, в которых вещество при неизменных внешних условиях пребывает сколь угодно долго). Всякая точка, лежащая на одной из разграничивающих области кривых, изображает состояние равновесия двух соответствующих фаз вещества. Тройная точка изображает состояние равновесия всех трех фаз. Таким образом, каждая точка на диаграмме изображает определенное равновесное состояние вещества. Поэтому ее называют **диаграммой состояния**.

Для вещества с несколькими кристаллическими модификациями диаграмма состояния имеет более сложный характер. На рис. 6.18 изображена диаграмма для случая, когда число различных кристаллических модификаций равно двум. В этом случае имеются две тройные точки. В точке $Tp.$ в равновесии находятся жидкость, газ и первая кристаллическая модификация, в точке $Tp'.$ находятся в равновесии жидкость и обе кристаллические модификации. Диаграмма состояния для каждого конкретного вещества строится на основе экспериментальных данных. Зная диаграмму состояния, можно предсказать, в каком состоянии будет находиться вещество при различных условиях (при различных значениях p и T), а также какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах.

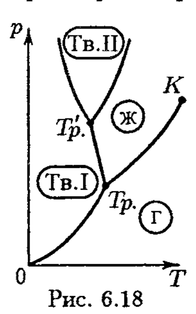


Рис. 6.18

Поясним это следующими примерами. Если взять вещество в состоянии, соответствующем точке *1* на рис. 6.16 и подвергнуть его изобарическому нагреванию, то вещество будет проходить изображенную штриховой прямой *1–2* последовательность состояний: кристаллы–жидкость–газ. Если то же вещество взять в состоянии, изображенном точкой *3*, и также подвергнуть изобарическому

нагреванию, то последовательность состояний (штриховая прямая *3–4*) будет иной: кристаллы превращаются непосредственно в газ, минуя жидкую фазу.

Из диаграммы состояния следует, что жидкая фаза может существовать в равновесном состоянии только при давлениях, не меньших, чем давление тройной точки (то же самое относится и к твердой фазе Тв.II на рис. 6.18). При давлениях, меньших $p_{тр}$, наблюдаются только переохлажденные жидкости.

У большинства обычных веществ тройная точка лежит значительно ниже атмосферного давления, вследствие чего переход этих веществ из твердого состояния в газообразное осуществляется через промежуточную жидкую фазу. Так, например, тройной точке воды соответствуют давление 4,58 мм рт. ст. и температура $0,0075\,°C$. Для углекислоты давление тройной точки равно 5,11 атм (температура тройной точки $-56,6\,°C$). Поэтому при атмосферном давлении углекислота может существовать только в твердом и газообразном состояниях. Твердая углекислота (сухой лед) превращается непосредственно в газ. Температура сублимации углекислоты при атмосферном давлении равна $-78\,°C$.

Если удельный объем кристаллов превосходит удельный объем жидкой фазы, то поведение вещества при некоторых процессах может оказаться весьма своеобразным. Возьмем, напрмер, подобное вещество в состоянии, изображенном точкой *1* на рис. 6.17, и подвергнем его изотермическому сжатию. При таком сжатии давление растет, и процесс изобразится на диаграмме вертикальной прямой (см. штриховую прямую *1–2*). В ходе процесса вещество проходит такую последовательность состояний: газ–кристаллы–жидкое состояние. Подобная последовательность, очевидно, наблюдается только при температурах, меньших, чем температура тройной точки.

В заключение отметим еще одну особенность диаграммы состояния. Кривая испарения заканчивается в критической точке K. Поэтому возможен переход из области жидких состояний в область газообразных состояний, совершаемый в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (см. изображенный штриховой линией переход *3–4* на рис. 6.17). На рис. 6.7 показано, как выглядит такой переход на диаграмме (p, V). В этом случае переход из жидкого состояния в газообразное (и обратно)

совершается непрерывно, через последовательность однофазных состояний. Отметим, что точке с координатой T, взятой на кривой испарения, отвечает на рис. 6.7 весь горизонтальный участок соответствующей изотермы.

Непрерывный переход между жидким и газообразным состояниями возможен потому, что различие между ними носит скорее количественный, чем качественный характер; в частности, у обоих этих состояний отсутствует анизотропия. Непрерывный переход из кристаллического состояния в жидкое или газообразное невозможен, ибо характерной чертой кристаллического состояния, как мы знаем, является анизотропия. Переход же от состояния, обладающего анизотропией, к состоянию, ею не обладающему, может совершаться только скачком — анизотропия не может иметься только частично, либо она есть, либо ее нет, третья возможность исключена. По этой причине кривая сублимации и кривая плавления не могут обрываться подобно тому, как обрывается кривая испарения в критической точке. Кривая сублимации идет в точку $p = 0$ и $T = 0$, кривая плавления уходит в бесконечность.

Точно так же невозможен непрерывный переход из одной кристаллической модификации в другую. Различные кристаллические модификации вещества отличаются присущими им элементами симметрии. Поскольку какой-либо элемент симметрии может только либо быть в наличии, либо отсутствовать, переход из одной твердой фазы в другую возможен только скачком. По этой причине кривая равновесия двух твердых фаз, подобно кривой плавления, уходит в бесконечность.

Глава 7

Физическая кинетика

7.1. Явления переноса

Статистическая физика имеет дело с равновесными состояниями и с обратимыми процессами (т. е. с процессами, при которых система проходит через последовательность равновесных состояний). Наука, изучающая процессы, возникающие при нарушениях равновесия, носит название *физической кинетики*.

При нарушении равновесия система стремится вернуться в равновесное состояние. Этот процесс сопровождается возрастанием энтропии и, следовательно, необратим. Таким образом, процессы, изучаемые физической кинетикой, являются необратимыми.

Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков либо молекул, либо теплоты, либо электрического заряда и т. п. В связи с этим соответствующие процессы носят название *явлений переноса*.

Из сказанного выше вытекает, что явления переноса представляют собой необратимые процессы.

Мы рассмотрим три явления переноса: диффузию, теплопроводность и внутреннее трение, или вязкость, причем ограничимся случаем, когда отклонения от равновесия невелики. Вначале мы напишем эмпирические уравнения этих процессов, применимые к любым средам (твердым, жидким и газообразным). В последующих параграфах будет дан молекулярно-кинетический вывод указанных уравнений для газов.

При рассмотрении явлений переноса нам придется вычислять количества различных величин (частиц, массы, энергии, импульса), переносимых через некоторую воображаемую поверхность. Количество какой-либо величины, проходящее в единицу времени через некоторую поверхность, называется *потоком* этой величины. Примерами могут служить: поток жидкости через поперечное сечение трубы, поток света через оконное стекло или через стеклянный баллон электрической лампочки и т. п.

Можно рассматривать поток через поверхность любой формы; в частности, поверхность может быть замкнутой.

Поток является скалярной алгебраической величиной. Знак потока определяется выбором положительного направления, например направлением оси, вдоль которой распространяется поток. В случае замкнутых поверхностей принято положительным считать поток, вытекающий через поверхность наружу, а отрицательным — поток, втекающий внутрь.

В этой главе мы будем рассматривать потоки через плоские поверхности, перпендикулярные к оси z. Если частицы, энергия или импульс будут переноситься через поверхность в направлении оси z, мы будем считать соответствующий поток положительным, в противном случае — отрицательным.

Каждое явление переноса бывает обусловлено неодинаковостью в пространстве значений некоторой величины f. В случае переноса частиц (диффузии) такой величиной является концентрация частиц — перенос частиц осуществляется в направлении убывания их концентрации. Поток теплоты возникает в случае неодинаковости температуры в разных точках среды, причем теплота течет в направлении убывания температуры, и т. д.

Для простоты будем считать, что величина f, неоднородность которой обусловливает данный процесс переноса (концентрация, температура и т. п.), является функцией лишь одной координаты z. Тогда изменение этой величины в пространстве будет характеризоваться производной df/dz, которую обычно называют градиентом величины f. Это название не вполне правильно: строго говоря, производная скалярной функции $f = f(z)$ по z дает проекцию градиента функции на ось z (см. (3.23) в кн. 1). Однако, следуя традиции, мы будем называть входящие в уравнения переноса величины вида df/dz градиентом.

Диффузия. Диффузией называется обусловленное тепловым движением молекул самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких (в простейшем случае двух) различных веществ. Этот процесс наблюдается в твердых, жидких и газообразных средах. Мы ограничимся рассмотрением только газообразных сред.

Пусть в единице объема двухкомпонентной газовой смеси содержится n_1 молекул одного вида и n_2 молекул другого вида. Полное число молекул в единице объема

равно $n = n_1 + n_2$. Отношение

$$c_i = n_i/n$$

называется **относительной концентрацией** молекул i-го вида.

Предположим, что в направлении оси z создаются градиенты концентраций dc_1/dz и dc_2/dz, причем $dc_1/dz = -dc_2/dz$ (рис. 7.1). Тогда

$$\frac{d}{dz}(c_1 + c_2) = \frac{1}{n}\frac{d}{dz}(n_1 + n_2) = 0,$$

так что n, а следовательно, и p постоянны ($p = nkT$). Поэтому газодинамические потоки не возникают. Однако вследствие теплового движения молекул будет происходить процесс выравнивания концентраций, сопровождающийся переносом массы каждого из компонентов в направлении убывания его концентрации. Как указано выше, этот процесс носит название диффузии.

Рис. 7.1

Опытным путем установлено, что поток молекул i-го вида через перпендикулярную к оси z поверхность S определяется выражением

$$N_i = -D\frac{dn_i}{dz}S, \tag{7.1}$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый **коэффициентом диффузии**.

Согласно (7.1) в случае, когда $dn_i/dz > 0$, поток N_i оказывается отрицательным; это означает, что молекулы

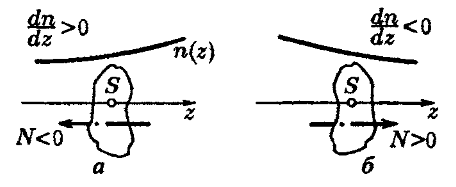


Рис. 7.2

переносятся в направлении, противоположном направлению оси z (рис. 7.2 *а*). В случае, если $dn_i/dz < 0$, поток оказывается положительным, т. е. молекулы переносятся в направлении оси z (рис. 7.2 *б*). Таким образом, знак

минус в формуле (7.1) обусловлен тем, что поток молекул направлен в сторону убывания концентрации.

Размерность потока молекул N равна 1/T, размерность n_i равна $1/\mathrm{L}^3$, площади S — L^2, dz имеет размерность L. Следовательно, коэффициент диффузии D имеет размерность L^2/T.

Умножив обе части равенства (7.1) на массу молекулы i-го вида m_i, получим выражение для потока массы i-го компонента

$$M_i = -D\frac{d\rho_i}{dz}S. \tag{7.2}$$

Здесь $\rho_i = n_i m_i$ — парциальная плотность i-го компонента; ее называют также абсолютной концентрацией.

Формулы (7.1) и (7.2) представляют собой эмпирические уравнения диффузии. Их называют также законом Фика[1]).

Теплопроводность. Опыт показывает, что если в некоторой среде (твердой, жидкой или газообразной) создать вдоль оси z градиент температуры, то возникает поток теплоты, который определяется формулой

$$q = -\varkappa\frac{dT}{dz}S. \tag{7.3}$$

Здесь q — поток теплоты через поверхность S, расположенную перпендикулярно к оси z, dT/dz — градиент температуры (точнее — проекция градиента температуры на ось z), $\varkappa$ — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств среды и называемый коэффициентом теплопроводности. Единицей q служит Дж/с, т. е. Вт (ватт). Следовательно, $\varkappa$ измеряется в ваттах на метр-кельвин (Вт/(м·К)). Знак минус в формуле (7.3) обусловлен тем, что тепло течет в направлении убывания температуры. Поэтому знаки при q и dT/dz противоположны.

Уравнение (7.3) есть эмпирическое уравнение теплопроводности. Его называют также законом Фурье[2]).

[1]) Адольф Фик (1829–1901) — немецкий ученый. Закон открыт им в 1885 г.

[2]) Жан Батист Жозеф Фурье (1768–1830) — французский математик и физик.

Внутреннее трение. Согласно формуле (75.4) сила трения между двумя слоями жидкости или газа равна

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S, \tag{7.4}$$

где η — коэффициент вязкости, du/dz — величина, показывающая, как быстро изменяется скорость жидкости или газа в направлении z, перпендикулярном к направлению движения слоев (градиент u), S — величина поверхности, по которой действует сила F. Уравнение (7.4) и есть эмпирическое уравнение вязкости.

Согласно второму закону Ньютона взаимодействие двух слоев с силой F можно рассматривать как процесс, в ходе которого от одного слоя к другому передается в единицу времени импульс, по величине равный F. Поэтому уравнение (7.4) можно представить в виде

$$K = -\eta \frac{du}{dz} S, \tag{7.5}$$

где K — импульс, передаваемый за секунду от слоя к слою через поверхность S, т. е. поток импульса через S.

Поток импульса K измеряется в кг·м/с^2. Следовательно, единицей коэффициента вязкости η является кг/(м·с) (килограмм на метр-секунду)[3].

Знак минус в формуле (7.5) обусловлен тем обстоятельством, что импульс «течет» в направлении убывания скорости u. Поэтому знаки потока имп льса K и производной du/dz противоположны.

Напомним, что формула (7.4) определяет одинаковый модуль двух противоположно направленных сил, с которыми слои действуют друг на друга. Поэтому в (7.4) нельзя писать перед правой частью знак минус. Кроме того, нужно брать модуль выражения du/dz (модуль силы при любом знаке производной du/dz должен быть положительным).

7.2. Средняя длина свободного пробега

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Термин «столкновение» применительно к молекулам не следует понимать

[3]) Единицу измерения η можно представить также в виде Па·с (паскаль-секунда).

буквально и представлять себе этот процесс подобным соударению твердых шаров. Под столкновением молекул подразумевают процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения.

На рис. 7.3 показана кривая, изображающая взаимную потенциальную энергию двух молекул как функцию расстояния r между их центрами. Рассмотрим с помощью этой кривой процесс сближения (соударения) молекул. Поместим мысленно центр одной из молекул в начало координат, а центр второй молекулы представим перемещающимся по оси r. Пусть вторая молекула летит по направлению к первой из бесконечности, имея начальный запас кинетической энергии $\varepsilon_к = \varepsilon_1$. Приближаясь к первой молекуле, вторая под действием силы притяжения движется со все возрастающей скоростью. В результате кинетическая энергия молекулы $\varepsilon_к$ также растет. Однако полная энергия системы, равная $\varepsilon = \varepsilon_к + \varepsilon_п$, остается неизменной (система двух молекул замкнута) и равной ε_1, так как одновременно уменьшается потенциальная энергия $\varepsilon_п$. При прохождении молекулой точки с координатой r_0 силы притяжения сменяются силами отталкивания, вследствие чего молекула начинает быстро терять скорость (в области отталкивания кривая $\varepsilon_п$ идет очень круто). В момент, когда потенциальная энергия $\varepsilon_п$ становится равной полной энергии системы ε_1,

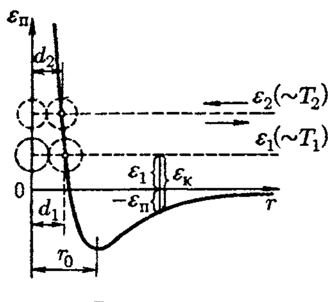


Рис. 7.3

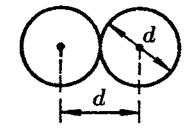


Рис. 7.4

скорость молекулы обращается в нуль. В этот момент имеет место наибольшее сближение молекул друг с другом. После остановки молекулы все явления протекают в обратной последовательности: сначала молекула движется со все возрастающей скоростью под действием силы отталкивания; миновав расстояние r_0, молекула попадает под действие замедляющей ее движение силы притяжения и, наконец, удаляется на бесконечность, имея первоначальный запас кинетической энергии ε_1.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы d (рис. 7.4). Величина

$$\sigma = \pi d^2 \tag{7.6}$$

называется эффективным сечением молекулы.

Из рис. 7.3 видно, что в случае, когда молекула начинает свое движение из бесконечности с большим запасом энергии, минимальное расстояние, на которое сближаются центры молекул, оказывается меньшим (ср. d_1 и d_2 на рисунке). Таким образом, эффективный диаметр молекул зависит от их энергии, а следовательно, и от температуры. С повышением температуры эффективный диаметр молекул уменьшается.

За секунду молекула проходит в среднем путь, равный средней скорости $\langle v \rangle$. Если за секунду она претерпевает в среднем ν столкновений, то средняя длина свободного пробега будет равна

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu}. \tag{7.7}$$

Для того чтобы подсчитать среднее число столкновений ν, предположим вначале, что все молекулы, кроме данной, застыли неподвижно на своих местах. Последим за движением выделенной нами молекулы. Ударившись об одну из неподвижных молекул, она будет лететь прямолинейно до тех пор, пока не столкнется с какой-либо другой неподвижной молекулой (рис. 7.5). Это соударение про-

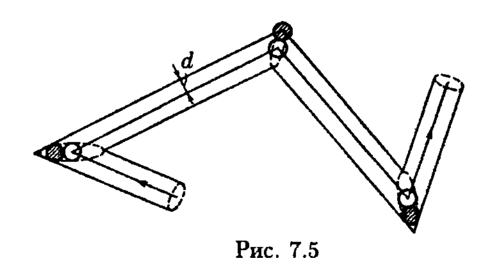


Рис. 7.5

изойдет в том случае, если центр неподвижной молекулы окажется от прямой, вдоль которой летит молекула, на расстоянии, меньшем эффективного диаметра молекулы d. В результате столкновения молекула изменит направление своего движения, после чего некоторое время опять будет

двигаться прямолинейно, пока на ее пути снова не встретится молекула, центр которой будет находиться в пределах показанного на рис. 7.5 цилиндра радиуса d.

За секунду молекула проходит путь, равный $\langle v \rangle$. Число происходящих за это время соударений с неподвижными молекулами равно числу молекул, центры которых попадают внутрь коленчатого цилиндра длины $\langle v \rangle$ и радиуса d. Ниже будет показано, что средняя длина свободного пробега много больше, чем эффективный диаметр молекул d. Поэтому объем цилиндра можно считать равным $\pi d^2 \langle v \rangle$. Умножив этот объем на число молекул в единице объема n, получим среднее число столкновений за секунду движущейся молекулы с неподвижными:

$$\nu' = \pi d^2 \langle v \rangle n. \tag{7.8}$$

В действительности все молекулы движутся, вследствие чего число соударений определяется средней скоростью движения молекул по отношению друг к другу, а не средней скоростью $\langle v \rangle$ молекул относительно стенок сосуда. Относительная скорость двух произвольно взятых молекул равна

$$\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1.$$

Возведя это соотношение в квадрат, получим

$$v_{\text{отн}}^2 = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2 = v_2^2 + v_1^2 - 2\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2$$

(мы воспользовались тем, что $\mathbf{v}^2 = v^2$). Среднее значение суммы нескольких величин равно сумме средних значений складываемых величин. Поэтому

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle \mathbf{v}_1\mathbf{v}_2 \rangle.$$

События, заключающиеся в том, что первая молекула имеет скорость $\mathbf{v}_1$, а вторая — скорость $\mathbf{v}_2$, являются статистически независимыми. Поэтому

$$\langle \mathbf{v}_1\mathbf{v}_2 \rangle = \langle \mathbf{v}_1 \rangle \langle \mathbf{v}_2 \rangle.$$

Для газа, находящегося в равновесии, каждый из сомножителей равен нулю. Таким образом,

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$$

(среднее значение квадрата скорости всех молекул одинаково и равно $\langle v^2 \rangle$). Полученный результат означает,

что $v_{\text{отн,ср.кв}} = \sqrt{2}v_{\text{ср.кв}}$. Средние квадратичные скорости пропорциональны средним арифметическим. Следовательно,

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2}\langle v \rangle.$$

Заменив в формуле (7.8) $\langle v \rangle$ на $\langle v_{\text{отн}} \rangle$, получим для среднего числа столкновений за секунду выражение

$$\nu = \sqrt{2}\pi d^2 \langle v \rangle n. \tag{7.9}$$

Подставив это значение ν в (7.7), получим для средней длины свободного пробега следующую формулу:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \tag{7.10}$$

Заменив согласно (7.6) πd^2 на σ, формуле можно придать вид

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}. \tag{7.11}$$

При постоянной температуре n пропорционально p. Следовательно, средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению:

$$\lambda \sim \frac{1}{p}. \tag{7.12}$$

Выше отмечалось, что эффективный диаметр молекул убывает с ростом температуры. В соответствии с этим при повышении температуры длина свободного пробега увеличивается.

Оценим среднюю длину свободного пробега и среднее число столкновений в секунду. В § 1.2 мы установили, что молекулы имеют размеры порядка нескольких десятых нанометра. Примем эффективный диаметр молекулы равным 0,2 нм, т. е. $2 \cdot 10^{-10}$ м. Моль газа занимает при нормальных условиях (т. е. при 0 °C и $p = 1$ атм) объем, равный $22,4 \cdot 10^{-3}$ м^3. Число молекул в единице объема при этих условиях равно

$$6 \cdot 10^{23} : 22,4 \cdot 10^{-3} \approx 3 \cdot 10^{25}\,\text{м}^{-3}.$$

Подстановка этих чисел в формулу (7.10) дает

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}}\,\text{м} \approx 2 \cdot 10^{-7}\text{м} = 2 \cdot 10^{-5}\text{см}.$$

При давлении, равном 10^{-3} мм рт. ст. (что соответствует примерно 10^{-6} атм), λ будет порядка 10 см. Если сосуд имеет размеры порядка нескольких сантиметров, то при таком давлении молекулы будут двигаться от стенки к стенке практически без столкновений друг с другом. При давлении, равном 10^{-6} мм рт. ст., λ достигает величины порядка десятков метров.

При выводе формулы (7.8) мы предположили, что λ много больше d. Теперь мы можем убедиться в правильности такого предположения. Действительно, из произведенной оценки следует, что при нормальных условиях отношение λ к d составляет примерно $2{\cdot}10^{-5} : 2{\cdot}10^{-10} = 10^5$.

Число столкновений в секунду можно получить, разделив среднюю скорость молекул $\langle v \rangle$ на λ. В § 2.6 мы получили для кислорода значение $\langle v \rangle$ порядка 500 м/с. Разделив эту величину на $\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$ м, получим для числа столкновений в секунду значение, равное $2,5 \cdot 10^9$ с$^{-1}$. Таким образом, при нормальных условиях число столкновений составляет несколько миллиардов в секунду. С уменьшением давления число столкновений убывает, изменяясь пропорционально p (см. (7.12)).

7.3. Диффузия в газах

Попытаемся получить уравнение диффузии, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Чтобы упростить задачу, будем считать, что молекулы обоих компонентов мало отличаются по массе ($m_1 \approx m_2 \approx m$) и имеют практически одинаковые эффективные сечения

$$\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma.$$

В этом случае молекулам обоих компонентов можно приписывать одинаковую среднюю скорость теплового движения $\langle v \rangle$, а среднюю длину свободного пробега вычислять по формуле

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n},$$

где $n = n_1 + n_2$.

Легко сообразить, что процесс диффузии в газах будет протекать тем интенсивнее, чем быстрее движутся молекулы (чем больше $\langle v \rangle$), а также чем реже сталкиваются

они друг с другом (т. е. чем больше длина свободного пробега λ). Следовательно, можно ожидать, что коэффициент диффузии D должен быть пропорциональным произведению $\langle v\rangle\lambda$. Это согласуется с тем, что, как отмечалось в §7.1, размерность D равна L^2/T.

Приступим к вычислениям. Допустим, что изменение концентрации первого компонента вдоль оси z описывается функцией $n_1 = n_1(z)$. Обозначим число молекул первого компонента, пролетающих за секунду через площадку S в направлении оси z, через N_1'; то же число для направления, противоположного оси z, — через N_1'' (рис. 7.6) [4]). Разность этих чисел даст поток молекул первой компоненты N_1 через поверхность S:

$$N_1 = N_1' - N_1''. \qquad (7.13)$$

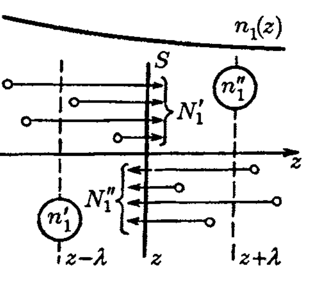


Рис. 7.6

Будем исходить из упрощенного представления, согласно которому молекулы движутся вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, совпадающих с осями x, y, z (оси x и y параллельны площадке S). В этом случае согласно (2.24) число молекул, пролетающих за секунду в одном из направлений через единичную площадку, равно $(1/6)n\langle v\rangle$. Следовательно, числа N_1' и N_1'' можно представить в виде

$$N_1' = \frac{1}{6}n_1'\langle v\rangle S, \quad N_1'' = \frac{1}{6}n_1''\langle v\rangle S, \qquad (7.14)$$

где n_1' — «эффективная» концентрация молекул первого компонента слева от S, n_1'' — «эффективная» концентрация молекул первого компонента справа от S.

Через поверхность S будут пролетать молекулы, претерпевшие последнее соударение на различных расстояниях от S. Однако в среднем последнее соударение происходит на расстоянии от S, равном средней длине свободного пробега λ. Поэтому в качестве n_1' разумно взять

[4]) Мы выполнили рис. 7.6 так, что молекулы N_1' летят через верхнюю, а молекулы N_1'' — через нижнюю половину площадки S. В действительности обе совокупности молекул распределены по всей поверхности S.

значение $n_1(z-\lambda)$, а в качестве n_1'' — значение $n_1(z+\lambda)$ (см. рис. 7.6). Тогда с учетом (7.13) и (7.14) можно написать, что

$$N_1 = \frac{1}{6}\langle v\rangle S[n_1(z-\lambda) - n_1(z+\lambda)]. \qquad (7.15)$$

Поскольку λ очень мала, разность значений функции $n_1(z)$, стоящую в квадратных скобках в формуле (7.15), можно представить в виде[5])

$$n_1(z-\lambda) - n_1(z+\lambda) = -\frac{dn_1}{dz}\cdot 2\lambda. \qquad (7.16)$$

Подставив это выражение в (7.15), получим, что

$$N_1 = -\left(\frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\right)\frac{dn_1}{dz}S. \qquad (7.17)$$

Сравнение выражения (7.17) с формулой (7.1) показывает, что, исходя из молекулярно-кинетических представлений, удается не только прийти к правильной зависимости N_1 от dn_1/dz, но и получить выражение для коэффициента диффузии D. Это выражение имеет вид

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda. \qquad (7.18)$$

Более строгий расчет приводит к такой же формуле, но с несколько отличным числовым коэффициентом.

Отметим, что, как мы и предполагали, коэффициент диффузии оказывается пропорциональным произведению $\langle v\rangle\lambda$.

Вывод, приведший нас к формуле (7.17), в равной мере применим к обоим компонентам смеси. Следовательно, коэффициент диффузии имеет для обоих компонентов одинаковое значение.

---

[5]) Формула (7.16) справедлива при условии, что изменение n_1 на длине свободного пробега много меньше самого n_1 $((dn_1/dz)\lambda \ll n_1)$. Это условие дает критерий малости отклонений от равновесия (см. пятый абзац § 7.1).

Это замечание относится к аналогичным формулам следующих двух параграфов. Например, формула (7.23) справедлива при условии, что $(dT/dz)\lambda \ll T$.

Исследуем полученное нами выражение для коэффициента диффузии D. Подставив в (7.18) выражения для $\langle v \rangle$ и λ, получим, что

$$D \sim \frac{1}{n\sigma}\sqrt{\frac{T}{m}}. \qquad (7.19)$$

Из (7.19) вытекает, что коэффициент диффузии обратно пропорционален числу молекул в единице объема, а следовательно, и давлению p:

$$D \sim \frac{1}{p}.$$

При повышении температуры D растет приблизительно как $\sqrt{T}$ (напомним, что σ слегка слабо зависит от T).

Мы предполагали, что молекулы обоих компонентов одинаковы по массе и эффективному сечению. Поэтому (7.18) представляет собой, по существу, выражение для коэффициента самодиффузии, т. е. диффузии молекул некоторого газа в среде молекул того же газа. Явление самодиффузии можно было бы наблюдать, пометив каким-то способом часть молекул однородного газа. Тогда в случае, если бы концентрация меченых молекул и молекул, не несущих отметки, была непостоянна, в газе возникли бы встречные потоки разного рода молекул, причем величина потоков определялась бы формулой (7.17). Практически самодиффузию можно исследовать, применив метод меченых атомов. Этот метод состоит в использовании смеси изотопов, т. е. разновидностей атомов одного и того же элемента, отличающихся друг от друга, например, тем, что одна разновидность атомов радиоактивна, а другая стабильна.

В случае, когда молекулы обоих компонентов смеси неодинаковы по массе и эффективному сечению, коэффициент диффузии определяется выражением

$$D_{12} = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi kT}{2\mu_{12}}\right)^{1/2}\frac{1}{n\sigma_{12}},$$

где

$$\mu_{12} = m_1 m_2/(m_1 + m_2), \qquad \sigma_{12} = \pi[(d_1 + d_2)/2]^2,$$

n — число молекул в единице объема газовой смеси (m_i и d_i — масса и эффективный диаметр молекул i-го компонента).

7.4. Теплопроводность газов

Произведем вычисление потока теплоты в газе, основываясь на молекулярно-кинетических представлениях. Если температура газа в разных местах различна, то и средняя энергия молекул в этих местах также будет различна. Перемещаясь вследствие теплового движения из одних мест в другие, молекулы переносят запасенную ими энергию. Этот перенос энергии и обусловливает процесс теплопроводности в газах.

Прежде чем приступить к вычислениям, попытаемся уяснить, какие факторы могут влиять на способность газа проводить тепло. Легко сообразить, что, кроме факторов, определяющих скорость диффузии, т. е. средней скорости молекул $\langle v \rangle$ и длины свободного пробега λ, количество переносимой молекулами энергии должно зависеть от способности молекул запасать энергию, т. е. от теплоемкости газа.

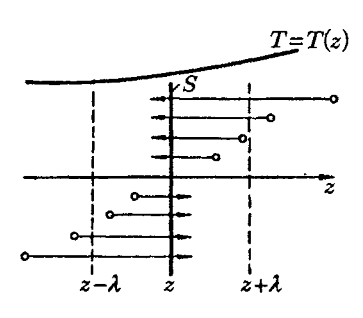


Рис. 7.7

Рассмотрим газ, в котором каким-то способом поддерживается градиент температуры вдоль направления, которое мы обозначим буквой z. Представим мысленно площадку S, перпендикулярную к этому направлению (рис. 7.7).

Исходя из упрощенных представлений, будем считать, что число молекул, пролетающих за секунду через площадку S в каждом из направлений (слева направо и справа налево), равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S. \tag{7.20}$$

При постоянном давлении n зависит от температуры ($p = nkT$), $\langle v \rangle$ также изменяется с температурой. В связи с этим, казалось бы, следовало для нахождения числа молекул, летящих через площадку S слева направо, подставлять в формулу (7.20) значения n и $\langle v \rangle$, отвечающие одной температуре, а для нахождения числа молекул, летящих справа налево, — значения n и $\langle v \rangle$, отвечающие

другой температуре. Однако числа молекул, летящих через площадку S во встречных направлениях, не могут быть различными. Если бы они оказались неодинаковыми, то, кроме потока теплоты через площадку S, наблюдался бы поток вещества — происходило бы перемещение газа из одной части пространства в другую. Мы же предполагаем, что никаких процессов, кроме переноса теплоты, в газе не происходит. Поэтому число молекул, пролетающих через S в каждом из направлений, мы будем вычислять по формуле (7.20), приняв для n и $\langle v\rangle$ их значения в сечении S.

Отметим, что, поскольку $n = p/kT \sim p/T$, а $\langle v\rangle \sim \sim \sqrt{T}$, постоянство произведения $n\langle v\rangle$ означает постоянство выражения

$$\frac{p}{T}\sqrt{T} = \frac{p}{\sqrt{T}}.$$

Следовательно, для того чтобы при наличии градиента температуры не наблюдалось потока молекул, необходимо, чтобы давление изменялось вдоль оси z пропорционально $\sqrt{T}$.

При вычислении потока теплоты будем исходить из предположения, что каждая молекула несет с собой энергию $\varepsilon = (i/2)kT$, соответствующую температуре в том месте, где произошло ее последнее соударение с другой молекулой. В среднем это соударение происходит на расстоянии от S, равном средней длине свободного пробега λ (см. рис. 7.7). Поэтому молекулам, летящим в направлении оси z, следует приписывать энергию $\langle\varepsilon_1\rangle$, отвечающую температуре $T_1 = T(z - \lambda)$, т. е. температуре в плоскости $(z-\lambda)$, молекулам же, летящим в противоположном направлении, — энергию $\langle\varepsilon_2\rangle$, отвечающую температуре $T_2 = = T(z + \lambda)$ (z — координата плоскости S).

В соответствии со сказанным для потока теплоты через площадку S в положительном направлении оси z получается выражение

$$q = N(\langle\varepsilon_1\rangle - \langle\varepsilon_2\rangle),$$

где N определяется формулой (7.20). Подстановка значений N, $\langle\varepsilon_1\rangle$ и $\langle\varepsilon_2\rangle$ дает

$$q = \frac{1}{6}n\langle v\rangle S\left(\frac{i}{2}kT_1 - \frac{i}{2}kT_2\right) = \frac{1}{6}n\langle v\rangle S\frac{i}{2}k(T_1 - T_2). \tag{7.21}$$

Разность $T_1 - T_2$ равна

$$T(z-\lambda) - T(z+\lambda) = -\frac{dT}{dz}\cdot 2\lambda \tag{7.22}$$

(мы учли малость λ). Здесь dT/dz — производная T по z в том месте, где расположена плоскость S.

С учетом (7.22) формуле (7.21) можно придать вид

$$q = -\frac{1}{6}n\langle v\rangle S\frac{i}{2}k\frac{dT}{dz}\cdot 2\lambda = -\frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\left(\frac{i}{2}kn\right)\frac{dT}{dz}S. \tag{7.23}$$

Сопоставление этой формулы с формулой (7.3) дает для коэффициента теплопроводности следующее выражение:

$$\varkappa = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\left(\frac{i}{2}kn\right). \tag{7.24}$$

Вспомним, что выражение

$$(i/2)R = (i/2)kN_{\text{A}}$$

определяет теплоемкость при постоянном объеме C_V моля газа, т. е. количества газа, содержащего N_{A} молекул. Аналогично выражение $(i/2)kn$ представляет собой теплоемкость количества газа, содержащего n молекул, т. е. теплоемкость единицы объема газа. Эту теплоемкость можно получить, умножив удельную теплоемкость c_V (теплоемкость единицы массы) на массу единицы объема, т. е. на плотность газа ρ. Таким образом,

$$\frac{i}{2}kn = \rho c_V. \tag{7.25}$$

Подставив (7.25) в формулу (7.24), придем к окончательному выражению для коэффициента теплопроводности газа:

$$\varkappa = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\rho c_V. \tag{7.26}$$

Как мы и предвидели, коэффициент теплопроводности оказался пропорциональным $\langle v\rangle$, λ и теплоемкости газа ρc_V. Более строгий расчет приводит к такому же выражению для $\varkappa$, но с несколько отличным числовым коэффициентом.

Выясним зависимость $\varkappa$ от величин, характеризующих молекулы, и от параметров состояния газа. Учтя, что $\langle v\rangle$ пропорциональна $\sqrt{T/m}$, λ пропорциональна $1/n\sigma$,

а ρc_V пропорционально in (см. (7.25)), получим

$$\varkappa \sim \sqrt{\frac{T}{m}}\,\frac{1}{n\sigma}\,in = \frac{i}{\sigma}\sqrt{\frac{T}{m}}. \qquad (7.27)$$

Из (7.27) следует, что, в отличие от коэффициента диффузии, коэффициент теплопроводности газа не зависит от числа молекул в единице объема, а следовательно, и от давления ($p = nkT$). Это обусловлено следующими причинами. С понижением давления уменьшается n, т. е. число молекул, участвующих в переносе энергии. Одновременно растет λ, а значит, и различие в энергиях, переносимых каждой молекулой в противоположных направлениях. В итоге получается, что количество энергии, переносимой молекулами при данном градиенте температуры, не зависит от давления. Это справедливо лишь до тех пор, пока λ остается малой по сравнению с расстоянием между поверхностями, обменивающимися теплотой за счет теплопроводности заключенного между ними газа (например, по сравнению с размерами зазора между внутренней и наружной колбами стеклянного термоса). По мере того как перестает выполняться это условие, теплопроводность начинает все больше зависеть от давления, уменьшаясь с его понижением. При λ, превышающем расстояние между поверхностями, пробег молекул определяется этим расстоянием и перестает зависеть от давления. Число же молекул в единице объема при уменьшении давления продолжает убывать, вследствие чего уменьшается и $\varkappa$.

При повышении температуры коэффициент теплопроводности возрастает несколько быстрее, чем $\sqrt{T}$. Это обусловлено тем, что эффективное сечение σ слабо зависит от T (см. § 7.2).

7.5. Вязкость газов

Чтобы понять происхождение силы внутреннего трения, рассмотрим два соприкасающихся слоя газа некоторой толщины Δz. Предположим, что слои движутся

Рис. 7.8

с различными скоростями u_1 и u_2 (рис. 7.8). Каждая молекула газа участвует в двух движениях: хаотическом

тепловом, средняя скорость которого равна $\langle v \rangle$, и упорядоченном движении со скоростью u, которая много меньше, чем $\langle v \rangle$.

Пусть в какой-то момент времени слои обладают импульсами K_1 и K_2. Эти импульсы не могут оставаться неизменными, так как вследствие теплового движения происходит непрерывный переход молекул из одного слоя в другой. Согласно упрощенным представлениям число молекул, переходящих через площадку S за секунду из одного слоя в другой, определяется выражением

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \tag{7.28}$$

(малосущественным влиянием упорядоченного движения на скорость молекул можно пренебречь).

Попав в другой слой, молекула претерпевает соударения с молекулами этого слоя, в результате чего она либо отдает избыток своего импульса другим молекулам (если она прилетела из слоя, движущегося с большей скоростью), либо увеличивает свой импульс за счет других молекул (если она прилетела из слоя, движущегося с меньшей скоростью). В итоге импульс более быстро движущегося слоя убывает, а более медленно движущегося — возрастает. Таким образом, слои ведут себя так, как если бы к первому слою (скорость которого больше) была приложена тормозящая его движение сила, а ко второму слою (скорость котрого меньше) — такая же по модулю ускоряющая его движение сила.

Через площадку S, лежащую на границе раздела изображенных на рис. 7.8 слоев, переносится в единицу времени в направлении от первого слоя ко второму импульс

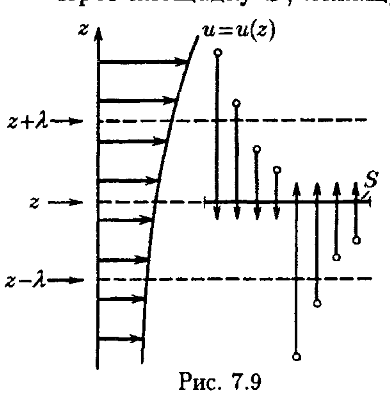


Рис. 7.9

$$K = N(mu_1 - mu_2)$$

(m — масса молекулы). Подстановка выражения (7.28) для N дает

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m (u_1 - u_2). \tag{7.29}$$

В реальном потоке газа скорость при переходе через границу раздела двух слоев изменяется не скачком, а непрерывно по закону $u = u(z)$ (рис. 7.9). Будем считать, что каждая молекула, пролетающая через поверхность S, несет с собой импульс mu, определяемый значением скорости u в том месте, где произошло последнее столкновение молекулы. Отдельные молекулы претерпевают последнее соударение на самых различных расстояниях от S. В среднем это соударение происходит на расстоянии, равном длине свободного пробега λ. Поэтому молекулам, летящим в направлении оси z, припишем значение скорости $u_1 = u(z - \lambda)$, а молекулам, летящим в противоположном направлении, — значение скорости $u_2 = u(z + \lambda)$. Подстановка этих значений в (7.29) дает для потока импульса в направлении оси z выражение

$$K = \frac{1}{6}n\langle v\rangle Sm[u(z-\lambda) - u(z+\lambda)] = -\frac{1}{6}n\langle v\rangle Sm\frac{du}{dz}\cdot 2\lambda$$

(ср. с (7.23)). Приняв во внимание, что произведение nm равно плотности газа ρ, можно написать

$$K = -\left(\frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\rho\right)\frac{du}{dz}S.$$

Сравнение с формулой (7.5) дает выражение для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\rho. \qquad (7.30)$$

Более строгий расчет приводит к такому же выражению, но с несколько отличным числовым коэффициентом.

Из (7.30) следует, что, подобно D и $\varkappa$, коэффициент вязкости пропорционален $\langle v\rangle$ и λ. Кроме того, он пропорционален плотности газа ρ, т. е. величине, характеризующей способность газа «накапливать» импульс — при заданной скорости u импульс единицы объема газа оказывается тем большим, чем больше ρ (напомним, что коэффициент теплопроводности пропорционален теплоемкости единицы объема газа).

Учтя выражения для входящих в (7.30) величин, можно написать, что

$$\eta \sim \sqrt{\frac{T}{m}}\,\frac{1}{n\sigma}\,nm = \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}.$$

Отсюда следует, что, как и $\varkappa$, коэффициент вязкости не зависит от давления. Это справедливо лишь до тех пор, пока λ остается малой по сравнению с размерами зазора, в котором течет газ (например, по сравнению с диаметром трубы). По мере того как перестает выполняться это условие, вязкость начинает все больше зависеть от давления, уменьшаясь с его понижением. Зависимость η от температуры такая же, как у D и $\varkappa$.

7.6. Ультраразреженные газы

В случае, когда длина свободного пробега молекул превышает линейные размеры сосуда, говорят, что в сосуде достигнут вакуум. Газ в этом случае называют ультраразреженным. Хотя в буквальном смысле слова вакуум означает «пустоту», в ультраразреженном газе содержится в единице объема большое число молекул. Так, при давлении в 10^{-6} мм рт. ст. в 1 м^3 находится примерно 10^{16} молекул. Более того, в очень малых порах состояние, определяемое как вакуум, может быть достигнуто и при атмосферном давлении.

Поведение ультраразреженных газов отличается целым рядом особенностей. В условиях вакуума нельзя говорить о давлении одной части газа на другую. При обычных условиях молекулы часто сталкиваются друг с другом. Поэтому по любой поверхности, которой можно мысленно разграничить газ на две части, будет происходить обмен импульсами между молекулами, и, следовательно, одна часть газа будет действовать по поверхности раздела на вторую с давлением p. В вакууме молекулы обмениваются импульсами только со стенками сосуда, так что имеет смысл лишь понятие давления газа на стенку. Внутреннее трение в газе также отсутствует. Однако тело, движущееся в ультраразреженном газе, будет испытывать действие силы трения, обусловленной тем, что молекулы, ударяясь об это тело, будут изменять его импульс. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Пусть в ультраразреженном газе движутся параллельно друг другу две пластинки (рис. 7.10). Скорости пластинок равны u_1 и u_2. Взаимодействие между молекулой и пластинкой в момент удара приводит к тому, что молекула, отскочив от пластинки, имеет в дополнение к тепловой скорости составляющую, равную по модулю и направлению скорости пластинки.

Об единицу поверхности верхней пластинки будет ударяться в секунду $(1/6)n\langle v\rangle$ молекул, имеющих составляющую скорости u_2, приобретенную при предшествующем ударе о нижнюю пластинку. Каждая из этих молекул несет составляющую импульса mu_2. Отразившись от верхней пластинки, молекулы имеют составляющую импульса, равную mu_1. Следовательно, удар каждой молекулы о

Рис. 7.10

Рис. 7.11

верхнюю пластинку приводит к уменьшению ее импульса на величину $m(u_1 - u_2)$. Изменение импульса в единицу времени, отнесенное к единице поверхности пластинки, составит

$$\frac{1}{6}n\langle v\rangle m(u_1 - u_2).$$

Это изменение равно силе, действующей на единицу поверхности пластинки:

$$F = \frac{1}{6}\rho\langle v\rangle(u_1 - u_2) \tag{7.31}$$

(мы заменили nm на ρ). Такая же по модулю, но противоположно направленная сила действует на единицу поверхности нижней пластинки.

Коэффициент пропорциональности между силой трения и разностью скоростей пластинок естественно назвать коэффициентом трения. Из (7.31) следует, что этот коэффициент равен $(1/6)\rho\langle v\rangle$, т. е. пропорционален плотности газа, а следовательно, и давлению газа на пластинку и стенки сосуда (для этого давления сохраняется выражение $p = nkT$).

Обратимся теперь к вопросу о передаче теплоты газом в условиях вакуума. Рассмотрим две пластинки с температурами T_1 и T_2, между которыми находится ультраразреженный газ (рис. 7.11). Если бы удар молекул о поверхность твердого тела имел абсолютно упругий характер, молекулы отскакивали бы от пластинки с такой же по модулю скоростью (а следовательно, и энергией), какую они имели перед ударом. В результате молекулы не могли бы переносить энергию от пластинки к пластинке. Однако такой вывод находится в противоречии с опытом. Следо-

вательно, взаимодействие между стенкой и ударяющейся о нее молекулой не имеет характера упругого удара. В действительности оно осуществляется так: ударившись о стенку, молекула как бы прилипает к ней на короткое время, после чего покидает стенку в совершенно произвольном направлении со скоростью, модуль которой в среднем отвечает температуре стенки[6]).

Обратимся снова к рис. 7.11. Каждая из $(1/6)n\langle v\rangle S$ молекул, ударяющихся в секунду о верхнюю пластинку, приносит с собой энергию $(i/2)kT_2$ и уносит энергию, равную $(i/2)kT_1$. Следовательно, каждый удар молекулы о пластинку приводит к потере пластинкой энергии $(i/2)k(T_1 - T_2)$. Такое же количество энергии получает при каждом ударе вторая пластинка. Таким образом, количество энергии, переносимое молекулами в секунду от пластинки к пластинке, будет равно

$$q = \frac{1}{6}n\langle v\rangle(i/2)k(T_1 - T_2)S.$$

Умножив и разделив это выражение на mN_A, получим

$$q = \frac{1}{6}\rho\langle v\rangle c_V(T_1 - T_2)S. \qquad (7.32)$$

Коэффициент теплопроводности, равный $(1/6)\rho\langle v\rangle c_V$, оказывается в ультраразреженном газе пропорциональным плотности газа. Следовательно, теплопередача от одной стенки к другой будет с понижением давления уменьшаться, в то время как теплопроводность газа при обычных условиях не зависит, как мы видели, от давления.

7.7. Эффузия

Рассмотрим сосуд с ультраразреженным газом, разделенный на две части перегородкой с отверстием (рис. 7.12). Если размеры отверстия меньше длины свободного пробега, то молекулы будут пролетать через отверстие поодиночке без столкновений друг с другом. Истечение газа через отверстие в этих условиях называется **эффузией**.

---

[6]) Отметим, что указанное уточнение характера взаимодействия молекул со стенкой не влияет на результаты, полученные нами в § 2.4 при вычислении давления. Если температура газа и стенки одинакова, то молекулы будут покидать стенку с такой же средней скоростью, с какой они ударяются о стенку, так что изменение импульса молекул в результате удара в среднем будет таким же, как при абсолютно упругом ударе.

При эффузии наблюдается ряд своеобразных явлений, два из которых будут нами рассмотрены. Для упрощения рассуждений будем предполагать разрежение газа в сосуде настолько большим, что длина свободного пробега превышает линейные размеры сосуда. Тогда молекулы, пройдя через отверстие, будут двигаться по прямолинейным траекториям, пока не достигнут стенок сосуда.

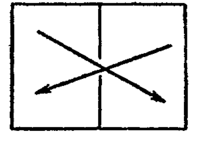


Рис. 7.12

Тепловая эффузия. Пусть стенки обеих частей сосуда поддерживаются при различных температурах T_1 и T_2 (рис. 7.13). Когда длина свободного пробега λ значительно меньше диаметра отверстия d ($\lambda \ll d$), условием равновесия газа, заполняющего сосуд, будет равенство давлений p_1 и p_2. Поскольку давление равно nkT, числа молекул в единице объема, а следовательно, и плотности газа в обеих частях сосуда будут в этом случае находиться в отношении, обратном отношению температур:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}. \qquad (7.33)$$

Для ультраразреженного газа ($\lambda \gg d$) условия равновесия будут иными. Не изменяющееся со временем (стационарное) состояние установится в том случае, если число молекул, проходящих за секунду через отверстие из первой части сосуда во вторую, будет равно числу молекул, проходящих через отверстие в противоположном направлении. Так как число молекул, проходящих через отверстие, пропорционально $n\langle v\rangle$, условие равновесия имеет вид $n_1\langle v_1\rangle = n_2\langle v_2\rangle$.

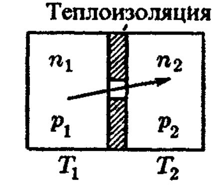


Рис. 7.13

Средняя скорость $\langle v\rangle$ пропорциональна $\sqrt{T}$. Поэтому можно написать[7]), что

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \qquad (7.34)$$

Таким образом, отношение плотностей газа оказывается иным, чем при обычных условиях (см. (7.33)).

[7]) В соответствии со сказанным в предыдущем параграфе мы считаем, что молекула, ударившись о стенку сосуда, отскакивает со скоростью, соответствующей температуре стенки.

Для давлений с учетом (7.34) получим

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 k T_1}{n_2 k T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

В отличие от обычных условий, когда равновесие наблюдается при равенстве давлений в обеих частях сосуда, в условиях вакуума давление оказывается больше в той части сосуда, в которой температура стенок выше.

Встречная изотермическая эффузия двух газов. Рассмотрим случай, когда температура сосуда всюду одинакова. Закрыв отверстие в перегородке, заполним левую и правую части сосуда разными газами с сильно различающимися по массе молекулами. Для определенности возьмем в левой части водород ($M_r = 2$), а в правой — кислород ($M_r = 32$). Пусть давление водорода p_1 в два раза меньше, чем давление кислорода p_2. Следовательно, концентрация молекул кислорода в два раза превышает концентрацию молекул водорода: $n_2 = 2n_1$. Сами давления таковы, что λ обоих газов больше линейных размеров сосуда.

Если открыть отверстие в перегородке, то возникнут встречные эффузионные потоки кислорода и водорода через отверстие (рис. 7.14). Поток молекул водорода будет пропорционален $n_1\langle v_1\rangle$, поток молекул кислорода пропорционален $n_2\langle v_2\rangle$. Средняя скорость молекул обратно пропорциональна $\sqrt{m}$. Поэтому средняя скорость молекул водорода будет в четыре раза больше средней скорости моле-

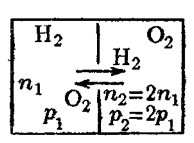


Рис. 7.14

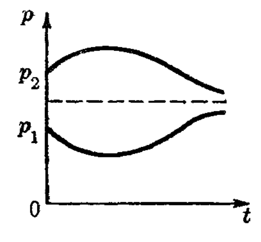


Рис. 7.15

кул кислорода: $\langle v_1\rangle = 4\langle v_2\rangle$. В результате получается, что, хотя давление в сосуде с водородом меньше, чем в сосуде с кислородом, поток молекул водорода будет в два раза больше потока молекул кислорода. Вместо выравнивания давлений эффузионные потоки приведут к возрастанию различия в давлениях. Правда, со временем произойдет выравнивание концентраций водорода и кислорода в

обеих частях сосуда (вначале это произойдет для более быстрых молекул, т. е. для водорода, позже закончится выравнивание концентраций кислорода), и в конце концов давления выравняются. Изменение во времени давлений p_1 и p_2 в обеих частях сосуда показано на рис. 7.15.

Явление эффузии используется для разделения газовых смесей, компоненты которых различаются лишь тем, что в состав их молекул входят разные изотопы (разновидности атомов) одних и тех же химических элементов[8]). Вследствие тождественности химических свойств изотопов осуществить их разделение химическим способом не удается.

Схема установки для разделения изотопов эффузионным способом дана на рис. 7.16. Установка состоит из ряда ступеней, объединенных в каскад. Газ из баллона $Б_т$ подается насосом H_1 на вход первой ступени. Примерно половина газа проходит через перегородку с мелкими по-

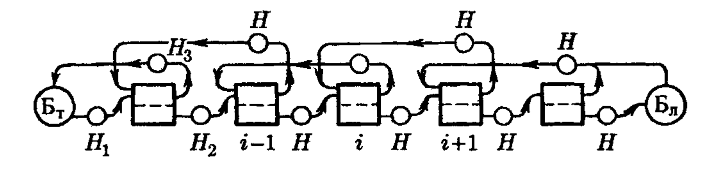


Рис. 7.16

рами (λ больше размеров пор) и подается затем насосом H_2 на вход следующей ступени. Газ, не прошедший через перегородку, возвращается насосом H_3 в баллон $Б_т$.

Поскольку молекулы с меньшей массой обладают большей средней скоростью теплового движения, поток, прошедший через перегородку, будет несколько обогащен легкими молекулами по сравнению с первоначальным потоком. Поток же, проходящий через насос H_3, будет несколько обогащен тяжелыми молекулами.

В последующих ступенях каскада поцесс разделения поступающего в ступень газового потока на дополнительно обогащенную легкими молекулами и дополнительно обогащенную тяжелыми молекулами части повторяется. Из i-й ступени поток, обогащенный легким компонентом, поступает на вход $(i+1)$-й ступени, а поток, обогащенный

[8]) Исторически за этим методом укоренилось не вполне точное название — диффузионный метод разделения изотопов.

тяжелым компонентом, возвращается на вход $(i-1)$-й ступени.

По истечении некоторого времени вдоль каскада устанавливается равновесное распределение концентрации молекул легкого компонента. Это распределение характеризуется тем, что концентрация легкого компонента в потоке, возвращаемом в i-ю ступень из $(i+1)$-й ступени, совпадает с концентрацией легкого компонента в потоке, поступающем в i-ю ступень из $(i-1)$-й ступени.

Газ в баллоне $Б_л$ оказывается n-кратно (n — число ступеней) обогащенным легким компонентом, а газ в баллоне $Б_т$ — n-кратно обогащенным тяжелым компонентом. Степень обогащения определяется отношением масс молекул обоих компонентов и числом ступеней каскада.

С помощью каскада, состоящего из 48 ступеней, Г. Герцу [9]) удалось практически полностью разделить изотопы неона (^{20}Ne и ^{22}Ne). Современные эффузионные установки для разделения изотопов урана состоят из нескольких тысяч ступеней.

[9]) Густав Герц (1887–1975) — немецкий физик.

Приложения

1. Вычисление некоторых интегралов

1. Несобственный интеграл

$$I(\beta) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta x^2)\, dx \tag{П.1}$$

называется *интегралом Пуассона*. Обозначив переменную интегрирования буквой y, представим этот интеграл в виде

$$I(\beta) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta y^2)\, dy.$$

Перемножив оба выражения, придем к двукратному интегралу

$$\left[I(\beta)\right]^2 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta x^2)\, dx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta y^2)\, dy =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\beta(x^2+y^2)\right] dx\, dy. \tag{П.2}$$

Этот интеграл легко вычислить, рассматривая переменные x и y как декартовы координаты на плоскости и переходя от этих координат к полярным координатам r и φ. При x и y, изменяющихся от $-\infty$ до $+\infty$, координата r изменяется в пределах от 0 до ∞, а φ — в пределах от 0 до 2π. Сумма x^2+y^2 равна r^2, а элемент поверхности $dx\,dy$ имеет в полярных координатах вид $r\,dr\,d\varphi$. Произведя в (П.2) такую замену, придем к выражению

$$\left[I(\beta)\right]^2 = \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\infty} \exp(-\beta r^2) r\, dr = 2\pi\, \frac{1}{2\beta} = \frac{\pi}{\beta}.$$

Отсюда для интеграла (П.1) получается значение $I(\beta) = \sqrt{\pi/\beta}$. Таким образом,

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta x^2)\, dx = \sqrt{\pi/\beta}. \tag{П.3}$$

2. Обе части равенства (П.3) можно рассматривать как функцию параметра β. Продифференцировав по этому параметру (слева дифференцируется подынтегральная функция), получим, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta x^2) x^2\, dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi/\beta^3}. \tag{П.4}$$

Повторное дифференцирование по β дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta x^2) x^4 \, dx = \frac{3}{4}\sqrt{\pi/\beta^5}. \qquad (\text{П.5})$$

Подынтегральные функции в интегралах (П.3)–(П.5) являются четными. Поэтому вклады в эти интегралы промежутков $[-\infty, 0]$ и $[0, +\infty]$ одинаковы. Отсюда следует, что, например,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta x^2) x^4 \, dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi/\beta^5}. \qquad (\text{П.6})$$

2. Формула Стирлинга

В случае больших N можно получить для $\ln N!$ простую приближенную формулу. В соответствии с определением $N!$

$$\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot \ldots \cdot N) = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N = \sum_{m=1}^{N} \ln m.$$

Написанная нами сумма равна сумме площадей, изображенных на рис. П.1 столбиков. При большом N сумма площадей этих столби-

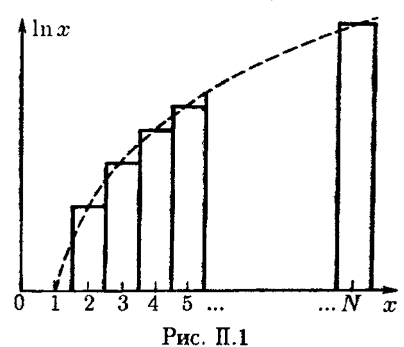


Рис. П.1

ков мало отличается от площади, ограниченной штриховой линией кривой, представляющей собой график функции $\ln x$. Следовательно, $\ln N! \approx \int_1^N \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1$. При больших N единицей можно пренебречь, и мы приходим к формуле

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \qquad (\text{П.7})$$

которая называется **ф о р м у л о й С т и р л и н г а**.

Заметим, что, строго говоря, в формуле Стрилинга имеется еще одно слагаемое, равное $(1/2)\ln(2\pi N)$. Однако при больших N этим слагаемым можно пренебречь по сравнению с двумя другими слагаемыми.

3. Основные единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица		
Наименование	Наименование	Обозначение	Определение
Длина	метр	м	Метр представляет собой расстояние, проходимое в вакууме плоской электромагнитной волной за 1/299 792 458 долю секунды
Масса	килограмм	кг	Килограмм равен массе международного прототипа килограмма
Время	секунда	с	Секунда равна 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133
Сила электрического тока	ампер	А	Ампер равен силе неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади сечения, расположенными в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызвал бы на участке проводника длиной 1 м силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н
Термодинамическая температура*	кельвин**	К	Кельвин равен 1/273,16 части термодинамической температуры тройной точки воды

*) Измерения температуры производят по термодинамической и по практическим температурным шкалам.

**) Наименование кельвин и его обозначения применяются также для выражения интервала или разности температур

Продолжение

Величина	Единица		
Наименование	Наименование	Обозначение	Определение
Количество вещества	моль	моль	Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц
Сила света	кандела	кд	Кандела равна силе света в заданном направлении источника, испускающего монохроматическое излучение частотой $540 \cdot 10^{12}$ Гц, энергетическая сила света которого в этом направлении составляет 1/683 Вт/ср
Дополнительные единицы			
Плоский угол	радиан	рад	Радиан равен углу между двумя радиусами окружности, длина дуги между которыми равна радиусу
Телесный угол	стерадиан	ср	Стерадиан равен телесному углу с вершиной в центре сферы, вырезающему на поверхности сферы площадь, равную площади квадрата со стороной, равной радиусу сферы

4. Единицы и размерности некоторых физических величин

Величина		Единица	
Наименование	Размерность	Наименование	Обозначение
Плотность	$L^{-3}M$	килограмм на кубический метр	кг/м^3
Давление	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Па
Поверхностное натяжение	MT^{-2}	ньютон на метр	Н/м
Работа, энергия	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж
Температурный коэффициент	Θ^{-1}	кельвин в минус первой степени	К$^{-1}$
Температурный градиент	$L^{-1}\Theta$	кельвин на метр	К/м
Молярная масса	MN^{-1}	килограмм на моль	кг/моль
Молярный обьем	L^3N^{-1}	кубический метр на моль	м^3/моль
Количество теплоты (теплота)	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж
Удельная теплота	L^2T^{-2}	джоуль на килограмм	Дж/кг
Молярная теплота	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	Дж/моль
Теплоемкость, энтропия	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$	джоуль на кельвин	Дж/К

Продолжение

Величина		Единица	
наименование	размерность	наименование	обозначения
Удельная теплоемкость, удельная энтропия	$L^2T^{-2}\Theta^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)
Молярная теплоемкость, молярная энтропия	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}N^{-1}$	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)
Тепловой поток	L^2MT^{-3}	ватт	Вт
Плотность теплового потока	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	Вт/м^2
Теплопроводность	$LMT^{-3}\Theta^{-1}$	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)
Коэффициент теплопередачи	$MT^{-3}\Theta^{-1}$	ватт на квадратный метр-кельвин	Вт/(м^2·К)
Концентрация (плотность числа частиц)	L^{-3}	метр в минус третьей степени	м$^{-3}$
Молярная концентрация	$L^{-3}N$	моль на кубический метр	моль/м^3
Коэффициент диффузии	L^2T^{-1}	квадратный метр на секунду	м^2/с

Предметный указатель

Игорь Владимирович САВЕЛЬЕВ

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Том 3

Молекулярная физика и термодинамика

Учебное пособие

Издание пятое, исправленное

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.

Тел./факс: (812)412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 05.05.11.
Бумага офсетная. Гарнитура Литературная. Формат 84×108 $^{1}/_{32}$.
Печать офсетная. Усл. п. л. 11,76. Тираж 1500 экз.

Заказ № **82.27**.

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ООО «Северо-Западный Печатный двор».
188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, ул. Железнодорожная, д. 45Б.
Тел.: (813) 714-01-81, (813) 714-01-82; факс: (813) 713-69-77.
E-mail: szpd@szpd-print.ru